

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-283874

(43)Date of publication of application : 15.10.1999

(51)Int.Cl.

H01G 9/02
H01G 9/035
H01G 9/028
H01G 9/04

(21)Application number : 10-350072

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 09.12.1998

(72)Inventor : SAITO KATSUYO
NITTA YUKIHIRO
TADA HIROSHI
IWAMOTO SHIGEYOSHI

(30)Priority

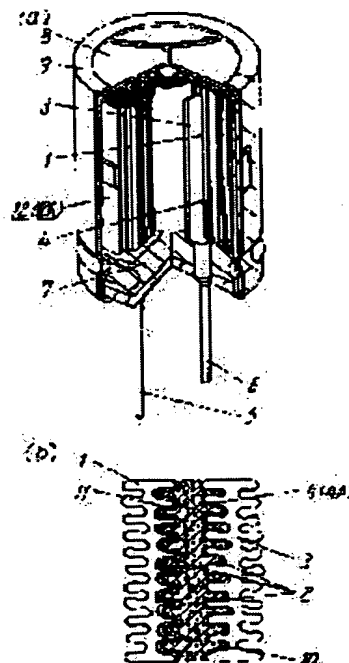
Priority number : 10 15269 Priority date : 28.01.1998 Priority country : JP

(54) ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrolytic capacitor with high breakdown voltage, which has superior impedance characteristics, leakage current and reliability.

SOLUTION: This electrolytic capacitor has a constitution using a capacitor element 12, which has an anode foil 1 comprising a valve-action metal in which a dielectric surface oxide film is formed on the surface, a cathode foil 3, solid organic conducting material 2 formed between the anode foil 1 and the cathode foil 3 and driving an electrolyte solution 10. Thus, the electrolytic capacitor at the high withstand voltage having the excellent impedance characteristics, leakage current and



reliability can be realized.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The electrolytic capacitor which consists of an obturation member which closes opening of the capacitor element which consists of solid-state organic electric conduction material prepared between the anode plate foil which consists of a valve action metal in which the dielectric oxide film was formed on the front face, the cathode foil, and the above-mentioned anode plate foil and a cathode foil, the metal casing of the shape of a cylinder like object with base which contains this capacitor element with the electrolytic solution for a drive, and this metal casing.

[Claim 2] The electrolytic capacitor according to claim 1 which is what solid-state organic electric conduction material becomes from an organic semiconductor, either of the conductive polymers, or both.

[Claim 3] The electrolytic capacitor according to claim 2 with which an organic semiconductor consists of 7, 7, 8, 8, a tetracyano quinodimethan complex, and its derivative.

[Claim 4] The electrolytic capacitor according to claim 2 whose conductive polymer is one or more sorts chosen from a pyrrole, an aniline, a thiophene, ethylene dioxythiophene, a sulfonation aniline, a sulfonation pyrrole, a sulfonation thiophene, sulfonation ethylene dioxythiophene, and the polymerization object of these derivatives.

[Claim 5] The electrolytic capacitor according to claim 4 whose conductive polymer is one or more sorts chosen from the desiccation residue giant molecule of a liquid phase chemistry polymerization constituent, a vapor-phase-polymerization constituent, a liquid phase-electrolytic polymerization constituent, and a fusibility polymer solution.

[Claim 6] The electrolytic capacitor according to claim 4 or 5 which is one or more sorts chosen from the polypyrrole which the conductive polymer formed by the chemistry polymerization, polyethylene dioxythiophene, the poly aniline, the polypyrrole formed by electrolytic polymerization, polyethylene dioxythiophene, the poly aniline, and the desiccation residue sulfonation poly aniline that was made to dry a fusibility Pori aniline solution and was obtained.

[Claim 7] The electrolytic capacitor of any one publication of claim 1-6 with which the electrolytic solution for a drive dissolves an organic-acid salt and an inorganic-acid salt in the organic solvent which can be immersed in solid-state organic electric conduction material, and it can be made to swell.

[Claim 8] The electrolytic capacitor according to claim 7 whose hydrogen ion concentration in the water solution of the hydroxide of a base in case the concentration of the hydroxide of a base or a base is [measurement temperature] 30 degrees C at 1 % of the weight in the base from which the electrolyte dissolved in the electrolytic solution for a drive constitutes an electrolyte, or a base is three or more 1.0xten - 13 mols / dm(s).

[Claim 9] The electrolytic capacitor according to claim 8 which is one or more sorts as which the base which constitutes an electrolyte is chosen from the 4th class salt of the compound which has an alkylation amidine radical, and the compound which has an alkylation amidine radical, the third class amine, and ammonium.

[Claim 10] The electrolytic capacitor according to claim 9 which is one or more sorts chosen from the

imidazole compound with which the 4th class salt of the compound which has an alkylation amidine radical was formed into 4 class by the alkyl group or arylated alkyl radical of carbon numbers 1-11, a benzimidazole compound, and an alicyclic amidine compound.

[Claim 11] the 4th class salt of the compound which has an alkylation amidine radical -- the 1-methyl -1, 8-diazabicyclo [5, 4, 0] undecene -7, the 1-methyl -1, 5-diazabicyclo [4, 3, 0] nonene -5, 1 and 2, and 3-trimethyl imidazolinium -- 1, 2, 3, 4-tetramethyl imidazolinium, 1, 2-dimethyl-3-ethyl-imidazolinium, 1, 3, 4-trimethyl-2-ethyl imidazolinium, 1, 3-dimethyl-2-heptyl imidazolinium, 1, 3-dimethyl-2-(-3' heptyl) imidazolinium, 1, 3-dimethyl-2-dodecyl imidazolinium, 1, 2, 3-trimethyl -Electrolytic capacitor according to claim 10 which is one or more sorts chosen from 1, 4, 5, 6-tetrahydro pilus MIJUMU, 1, 3-dimethyl imidazolium, 1-methyl-3-ethyl-imidazolium, 1, and 3-dimethylbenzo imidazolium.

[Claim 12] The electrolytic capacitor according to claim 11 whose electric conductivity in the measurement temperature of 30 degrees C of the electrolytic solution for a drive the boiling point of the solvent of the electrolytic solution for a drive is 200 degrees C or more, and is 1.0 or more mS/cm and whose spark generated voltage is more than 80V.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] By using together and using solid-state organic electric conduction material and the electrolytic solution for a drive, this invention relates to the electrolytic capacitor of high withstand voltage excellent in an impedance characteristic, a leakage current property, and dependability.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, that the impedance characteristic in a high frequency field excels [that] elegance in large capacity conventionally also about the electrolytic capacitor which is electronic parts is called for with digitization of electronic equipment, and high-frequency-izing. In order to meet such a demand, many attempts in which the conductive complex obtained by electric-conduction-izing sheet-like insulators, such as reduction of the improvement in the conductivity of the electrolytic solution for a drive (henceforth the electrolytic solution) or resistance of a separator or paper, cloth, a nonwoven fabric, or a high polymer film, is used as a separator have been performed.

[0003] Moreover, as an attempt of electric-conduction-izing of a separator, approaches, such as a foldout of carbon fiber or a particle, mixing, or compound-izing with graphite powder, are proposed. Furthermore, the method of making a conductive polymer form in a front face according to a chemistry oxidation polymerization from the monomer of a pyrrole, a thiophene, or an aniline is indicated (refer to JP,64-90517,A).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, with the above-mentioned conventional configuration, there is a limitation in improvement in the conductivity of the electrolytic solution, the conductivity is 10 - number 10 mS/cm extent as it is high current today, and it does not result in the electrolytic solution which has still sufficient electric conductivity, and the electrolytic-solution-type electrolytic capacitor which has sufficient impedance characteristic is not obtained.

[0005] On the other hand, as a measure of resistance of reduction of a separator, although reduction of separator thickness, the reduction in a consistency, and equalization of the diameter of puncturing are performed and a change to a macromolecule nonwoven fabric from paper etc. has been made, the effectiveness of still sufficient reduction in resistance is not acquired according to problems, such as lack of on the strength accompanying the reduction in a consistency.

[0006] Furthermore, the separator electric-conduction-ized by a foldout or mixing of carbon fiber or a particle had the technical problem that the thing of a low consistency which has not yet enough electrical conductivity was hard to be obtained. Moreover, when graphite powder and the compound-ized separator were used, it had a technical problem called the short increment by omission of graphite powder, and distribution into the electrolytic solution.

[0007] On the other hand by the approach of making a conductive polymer forming in a front face according to a chemistry oxidation polymerization from the monomer of a pyrrole, a thiophene, or an aniline It is difficult to constitute the electrolytic capacitor with which rated voltage exceeds 35V since there is almost no sex (defective-part restoration capacity of a dielectric oxide film). the effect of

degradation of the dielectric oxide film by the oxidizer, and formation of a conductive polymer -- Moreover, when these were constituted, there was a case where increase of the leakage current and the short-circuit between anode plate-cathode occurred during aging processing and an elevated-temperature trial.

[0008] This invention solves such a conventional technical problem, and it aims at offering the electrolytic capacitor of high withstand voltage excellent in an impedance characteristic, a leakage current property, and dependability.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, the electrolytic capacitor of this invention is considered as the configuration using the capacitor element which consists of solid-state organic electric conduction material prepared between the anode plate which consists of a valve action metal in which the dielectric oxide film was formed on the front face, cathode, and the above-mentioned anode plate and cathode, and the electrolytic solution for a drive. By this this invention, the electrolytic capacitor excellent in an impedance characteristic, a leakage current property, and dependability with high withstand voltage can be obtained.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Invention of this invention according to claim 1 is taken as the configuration which consists of an obturation member which closes opening of the capacitor element which consists of solid-state organic electric conduction material prepared between the anode plate foil which consists of a valve action metal in which the dielectric oxide film was formed on the front face, the cathode foil, and the above-mentioned anode plate foil and a cathode foil, the metal casing of the shape of a cylinder like object with base which contains this capacitor element with the electrolytic solution, and this metal casing. It has an operation that the low electrolytic capacitor of the leakage current which has high withstand voltage can be constituted, by according to this configuration, being able to decrease resistance between poles remarkably in an electric conduction-ized part by using the high conductivity of solid-state organic electric conduction material, combining the electrolyte which has the restoration capacity of the dielectric oxide film of a valve action metal, and making it intervene at the same time the electrolytic capacitor which was excellent in the impedance characteristic as a result is obtained easily.

[0011] Invention according to claim 2 to 3 is set to invention according to claim 1. Solid-state organic electric conduction material An organic semiconductor, Furthermore, according to [use an organic semiconductor as 7, 7, 8, 8, a tetracyano quinodimethan complex, and its derivative (henceforth TCNQ complexes) in detail, and] this configuration, it is melting in TCNQ complexes. - It is sinking in. Since even the interior of the pit of the anode plate by which etching processing was carried out can fully be filled up with the layer of the solid-state organic electric conduction material which has high conductivity, the electrolytic capacitor which was especially excellent in the impedance characteristic also in the high frequency field 100kHz or more is obtained. Furthermore, it has an operation that the capacitor element which wound the anode plate foil and the cathode foil around the separator base material through direct spreading or a separator base material for TCNQ complexes, and the electrolytic capacitor which was easily excellent in the impedance characteristic since conductivity was made to discover easily by sinking 1 set or the capacitor element which carried out the 2 or more set laminating into the TCNQ(s) solution which carried out heating fusion, and carrying out cooling solidification of an anode plate and the cathode after that through a separator base material are obtained.

[0012] Invention according to claim 4 to 6 is set to invention according to claim 2. A conductive polymer A pyrrole, An aniline, a thiophene, ethylene dioxythiophene, a sulfonation aniline, A sulfonation pyrrole, a sulfonation thiophene, sulfonation ethylene dioxythiophene, and these derivatives It considers as the polymerization object of (these being named generically and calling it a polymerization nature monomer hereafter) (claim 4). Moreover, the approach according the formation approach of the polymerization object to a liquid phase chemistry polymerization, the approach by the gaseous-phase chemistry polymerization, It is made the approach by liquid phase-electrolytic polymerization, and the method (claim 5) of drying a fusibility polymer solution and using a residue

macromolecule. Further With the combination of the ingredient-polymerization method for which were most suitable, the conductive polymer obtained as a result Polypyrrole, polyethylene dioxythiophene which were formed by the chemistry polymerization, It is what (claim 6) was made into the poly aniline, the polypyrrole formed by electrolytic polymerization, polyethylene dioxythiophene, the poly aniline, and the desiccation residue sulfonation poly aniline that was made to dry a fusibility Pori aniline solution and was obtained. According to this configuration, in the case of a liquid phase polymerization, a capacitor element is immersed in the above-mentioned polymerization nature monomer and the solution containing a suitable oxidizing agent at least. - It is carrying out a polymerization. In the case of electrolytic polymerization A capacitor element is immersed in the above-mentioned polymerization nature monomer and the solution containing a suitable oxidizing agent at least. - It energizes. - By carrying out a polymerization, in the case of a vapor phase polymerization By installing a capacitor element into the gaseous phase which contains the above-mentioned polymerization nature monomer at least after immersing a capacitor element in the solution containing an oxidizing agent suitable at least (or pulling up after immersion desiccation) Since even the interior of the pit of the anode plate by which etching processing was carried out can fully be filled up with the layer of the solid-state organic electric conduction material which has high conductivity, the electrolytic capacitor which was especially excellent in the impedance characteristic also in the high frequency field 100kHz or more is obtained. Furthermore, since conductivity can be made to discover easily by carrying out the direct vapor phase polymerization of the conductive polymer to a separator base material, an anode plate, or cathode, it has an operation that the electrolytic capacitor which was easily excellent in the impedance characteristic is obtained.

[0013] Moreover, since these conductive polymers have high compatibility with the electrolytic solution which mainly consists of the organic substance and this can be promptly swollen - spread promptly even inside a conductive polymer when the electrolytic solution is sunk in, when the capacitor element with which the dielectric oxide film was covered is constituted from a conductive polymer, the capacity which restores the dielectric oxide film can be maintained highly.

[0014] Invention according to claim 7 is taken as the electrolytic solution which dissolved the organic-acid salt and the inorganic-acid salt in the organic solvent which it can be immersed [organic solvent] in organic electric conduction material, and can make it swell an electrolyte in invention of any one publication of claim 1-6. According to this configuration, since the electrolytic solution can swell - diffuse promptly even inside a conductive polymer promptly as above-mentioned, when the capacitor element with which the dielectric oxide film was covered is constituted from a conductive polymer, it has an operation that the capacity which restores the dielectric oxide film is highly maintainable.

[0015] In the base from which invention according to claim 8 constitutes an electrolyte in invention according to claim 7 in the electrolyte dissolved in the electrolytic solution The concentration of the hydroxide of a base or a base considers as the configuration using 1.0xten - 13 mols / three or more-dm thing of the hydrogen ion concentration in the water solution of the hydroxide of a base in case measurement temperature is 30 degrees C, or a base at 1 % of the weight. Moreover, it is the electrolytic capacitor limited to at least one or more chosen from the group of the 4th class salt of the compound which has an alkylation amidine radical for the base which constitutes an electrolyte as the example, and the compound which has an alkylation amidine radical, the third class amine, and ammonium. According to this configuration, it has an operation that a capacitor with few troubles on the dependability of exsorption of the electrolytic solution can be constituted.

[0016] in addition, in the electrolytic solution which hydrogen ion concentration becomes from the electrolyte of the base (for example, tetra-alkylammonium and tetra-alkyl phosphonium) of 1.0xten - 13 mols / less than three-dm strong base nature In the trial which attains to the long duration under an elevated-temperature-highly humid combinational environment (for example, 60 degree-C-95%RH) when a capacitor is constituted from a configuration of this invention Since it is easy to damage an obturation member under the effect of the base of strong base nature, consequently easy to generate a liquid spill, dependability is not enough practically and desirable.

[0017] The compound with which, as for invention according to claim 9, the base which constitutes an

electrolyte has an alkylation amidine radical in invention according to claim 8, It is the thing of a configuration of having been referred to or more as at least one chosen from the group of the 4th class salt of the compound which has an alkylation amidine radical, the third class amine, and ammonium. Since the hydrogen ion concentration in the water solution of the hydroxide of a base in case the concentration of the hydroxide of a base or a base is [measurement temperature] 30 degrees C at 1 % of the weight, or a base is three or more 1.0xten - 13 mols / dm(s), each of these electrolytes It has an operation of being hard to generate the liquid spill in which the above strong base nature originates. [0018] Invention according to claim 10 is taken as the configuration using one or more sorts chosen from the imidazole compound with which the 4th class salt of the compound which has an alkylation amidine radical was formed into 4 class by the alkyl group or arylated alkyl radical of carbon numbers 1-11, a benzimidazole compound, and an alicyclic amidine compound in invention according to claim 9. According to this configuration, when the hydroxide ion arises by the electrolysis reaction in the electrolytic solution, since the reaction rate of the reaction-decomposition ring breakage of the hydroxide ion and the amidine radical of N-C-N is large, an electrolysis product can disappear promptly, consequently it has an operation that the liquid spill to the exterior of the electrolytic solution can be prevented also under elevated-temperature-highly humid.

[0019] Invention according to claim 11 is set to invention according to claim 10. the 4th class salt of the compound which has an alkylation amidine radical -- the 1-methyl -1, 8-diazabicyclo [5, 4, 0] undecene -7, the 1-methyl -1, 5-diazabicyclo [4, 3, 0] nonene -5, 1 and 2, and 3-trimethyl imidazolinium -- 1, 2, 3, 4-tetramethyl imidazolinium, 1, 2-dimethyl-3-ethyl-imidazolinium, 1, 3, 4-trimethyl-2-ethyl imidazolinium, 1, 3-dimethyl-2-heptyl imidazolinium, 1, 3-dimethyl-2-(-3' heptyl) imidazolinium, 1, 3-dimethyl-2-dodecyl imidazolinium, 1, 2, 3-trimethyl -It considers as the configuration using one or more sorts chosen from 1, 4, 5, 6-tetrahydro pilus MIJUMU, 1, 3-dimethyl imidazolium, 1-methyl-3-ethyl-imidazolium, 1, and 3-dimethylbenzo imidazolium. According to this configuration, when conductivity of the electrolytic solution can be made high, since it excels also in thermal resistance, it has an operation that an electrolytic capacitor with the low impedance which can prevent the liquid spill to the exterior of the electrolytic solution under elevated-temperature-highly humid upwards, and was excellent in high temperature oxidation stability can be offered.

[0020] Invention according to claim 12 is the thing of a configuration of having made the boiling point of the solvent of the electrolytic solution into 200 degrees C or more, having made conductivity in the measurement temperature of 30 degrees C of the electrolytic solution into 1.0 or more mS/cm, and having made the spark generated voltage more than 80V in invention according to claim 11. Deformation of the appearance by the rise of the capacitor internal pressure which is produced by heat treatment at the time of the surface mounting which is the technical problem of the electrolytic capacitor for surface mounting (a capacitor is also put to a substrate and temperature high together for soldering) according to this configuration, Moreover, since poor soldering in the case of mounting accompanying this of the boiling point of an electrolytic-solution solvent is high (vapor pressure is low), when it is hard to be generated, Since conductivity is high, the impedance engine performance is also securable, and since a spark generated voltage is also high enough, it has an operation that an electrolytic capacitor with high withstand voltage can be constituted.

[0021] Moreover, it sets to the organization electrolytic capacitor for surface mounting which constituted the obturation member using India rubber. In order that the adsorption moisture contained in the electrode foil of a capacitor element, the separator, the solid electrolyte, and the obturation member of rubber, the adsorption moisture adhering to a case inside, etc. may steam-ize at a stretch under the elevated temperature at the time of surface mounting, Although the pressure buildup inside a capacitor becomes remarkable and airtight [of a capacitor / poor] and the elutriation of an obturation member arise, the boiling point can lower the total pressure inside the capacitor at the time of mounting by making the electrolytic solution using a high (vapor pressure being low) solvent contain. Therefore, since the pressure buildup inside a capacitor can be controlled and poor soldering can be improved by making a liquid component (here electrolytic solution) contain in addition to the electrolyte of a solid oxide type, it is desirable.

[0022] The boiling point moreover, as an electrolytic-solution solvent 200 degrees C or more The 3-alkyl -1, 3-oxazolidine-2-ON (-- concrete -- the 3-methyl -1 and 260 degrees-C [of 3-oxazolidine-2-ON:boiling points]) -- 1 other than 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, 3-dialkyl-2-imidazolidinone (Specifically, 236 degrees C of 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone:boiling points) 1, 255 degrees C of 3-dipropyl-2-imidazolidinone:boiling points, 1-methyl-3-ethyl-2-imidazolidinone : 230 degrees C of boiling points, 1, 3, 4-trialkyl-2-imidazolidinone (-- concrete -- 241 degrees-C [of 1, 3, and 4-trimethyl-2-imidazolidinone:boiling points]), and 1, 3 and 4 -- 5-tetra-alkyl-2-imidazolidinone (-- concrete -- 249 degrees-C [of 1, 3, 4, and 5-tetramethyl-2-imidazolidinone:boiling points]) -- annular lactone On (twist concrete target, 204 degrees-C [of gamma-butyrolactone:boiling points]), polyhydric alcohol (-- specifically, 201 degrees C of ethylene glycol:boiling points, 290 degrees-C [of glycerol:boiling points]), carbonate (242 degrees C of boiling points [Ethylene carbonate: Specifically 238 degrees C of boiling points, propylene carbonate :]), etc. can be illustrated.

[0023] Next, the conventional example as the gestalt and the example of a comparison of concrete operation of this invention is explained based on an accompanying drawing.

[0024] Drawing 1 (a) and (b) are the conceptual diagrams which expanded the important section of the partial cross-section perspective view and allotropy child who showed the configuration of the electrolytic capacitor of this invention, and are set to drawing 1 (b). After split-face-izing a front face by etching processing, the dielectric oxide film 11 is formed by oxidation treatment. A separator 4 is minded between the cathode foils 3 which come to carry out etching processing of the anode plate foil 1 which consists of aluminium foil in which the solid-state organic electric conduction material 2 was formed on the front face, and the aluminium foil. Winding, Or after rolling round the cathode foil 3 which comes to carry out etching processing of the anode plate foil 1 which consists of aluminium foil which formed the dielectric oxide film 11 by oxidation treatment after split-face-izing a front face by etching processing, and the aluminium foil through electrolysis paper 4A, A capacitor element 12 or 12A is produced by carrying out high temperature processing of this by one approach of the carbonization processings of the above-mentioned electrolysis paper 4A. The solid-state organic electric conduction material 2 is formed among these dielectric oxide films 11 and cathode foils 3, and a capacitor element 12 or 12A is constituted by sinking the electrolytic solution 10 into this, and swelling - permeating at the solid-state organic electric conduction material 2. As shown in drawing 1 (a), while containing these capacitor elements 12 and 12A to the metal casing 8 of closed-end cylinder-like aluminum, the anode plate lead 5 and the cathode lead 6 for external derivation which drew the release edge of the metal casing 8 of this aluminum from each of the anode plate foil 1 and the cathode foil 3 by the obturation member 7 which consists of rubber are closed so that the obturation member 7 may be penetrated, and the lateral portion of metal casing 8 is covered by the sheathing tube 9.

[0025] Drawing 2 (a) As the production process for manufacturing the anode plate foil 1 for the electrolytic capacitors of this invention collectively is shown and it is first shown in drawing 2 (a), - (g) performs oxidation treatment to the etching foil 22 (drawing 2 (b)) obtained by carrying out etching processing of the aluminium foil 21, and produces the anode plate foil 1 in which the dielectric oxide film 11 was formed (drawing 2 (c)). Then, after sinking in into the solution 23 containing the polymerization nature monomer which can constitute a conductive polymer layer for this anode plate foil 1 as shown in drawing 2 (d) and pulling up it, the anode plate foil 1 which formed the solid-state organic electric conduction material 2 in the front face as shown in drawing 2 (f) consists of carrying out heating (desiccation being included) processing using a heating furnace 24, as shown in drawing 2 (e). Then, as shown in drawing 2 (g), the capacitor element 12 is constituted by winding the cathode foil 3 which comes to carry out etching processing of the anode plate foil 1 constituted as mentioned above and the aluminium foil 21 on both sides of a separator 4. Moreover, the process after this closes the anode plate lead 5 and the cathode lead 6 for external derivation which drew the release edge of metal casing 8 from each of the anode plate foil 1 and the cathode foil 3 by the obturation member 7 so that the obturation member 7 may be penetrated, and covers the lateral portion of metal casing 8 by the sheathing tube 9 while it is the same as that of the above-mentioned manufacture approach and contains a capacitor element 12 to the closed-end cylinder-like metal casing 8 with the electrolytic solution 10.

[0026] Next, the electrolytic solution used for the electrolytic capacitor of this invention is explained concretely. It is desirable to use as the main solvent the gamma-butyrolactone and/or ethylene glycol (for the boiling point to be 200 degrees C or more for all) which are the organic solvent which can be electrochemically swollen in stability and organic electric conduction material as a solvent of the electrolytic solution of the electrolytic capacitor of this invention. Moreover, in addition to this, gamma-butyrolactone and/or ethylene glycol, and other dissolving organic solvents may be mixed as a subsolvent for the purpose of an improvement of a low-temperature property or improvement in withstand voltage, but a subsolvent does not need to be an organic solvent which can be swollen in organic electric conduction material.

[0027] As a subsolvent, to the organic solvent of 200 degrees C or more of boiling points mentioned above, in addition, polyhydric-alcohol system solvent; propylene glycol, A diethylene glycol, 1,4-butanediol, polyoxyalkylene polyol, Lactone system solvent; gamma-valerolactone, delta-valerolactone, 3-ethyl -1, 3-oxazolidine-2-ON, Water, an amide system solvent; N-methyl formamide, N.N-dimethylformamide, N-methyl acetamide, an ether system solvent; A methylal, 1, 2-dimethoxyethane, 1-ethoxy-2-methoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, a nitril system solvent; An acetonitrile, 3-methoxy propionitrile, furan system solvent; 2, 5-dimethoxy tetrahydrofuran, 2-imidazolidinone system solvent; independent or two or more sorts of mixed solvents of 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone are mentioned.

[0028] As for the mixing ratio of a solvent, in the case of a mixed solvent system, it is desirable for the solvent of less than 200 degrees C of boiling points to be the 40 or less sections to the solvent 100 section of 200 degrees C or more of boiling points. If the content of the solvent of less than 200 degrees C of boiling points exceeds the 40 sections, since the thermal resistance at the time of constituting the electrolytic capacitor for surface mounting will fall and the incidence rate of poor soldering will become high, it is not desirable.

[0029] As an example of the third class amine used for the electrolytic solution of this invention An alkylamine [trimethylamine, dimethyl ethylamine, Methyl diethylamine, triethylamine, dimethyl n propylamine, Dimethyl isopropylamine, methylethyl n propylamine, methylethyl isopropylamine, Diethyl n propylamine, diethyl isopropylamine, Tori n propylamine, They are] and phenyl group content amines [dimethyl phenylamine, methylethyl phenylamine, diethyl phenylamine], etc., such as a triisopropyl amine, Tori n butylamine, and a Tori tert-butylamine.

[0030] It is desirable alkylamine with high conductivity among these, and they are one or more sorts chosen from the group which consists of the trimethylamine and dimethyl ethylamine which can offer the capacitor which whose conductivity was high also in this and was excellent in the impedance engine performance, methyl diethylamine, and triethylamine still more preferably.

[0031] As an example of the compound which has the alkylation amidine radical used for the electrolytic solution of this invention, an imidazole compound, a benzimidazole compound, and an alicyclic amidine compound (a pyrimidine compound, imidazoline compound) are mentioned. It is 1 and 8-diazabicyclo [5, 4, 0] undecene-diazabicyclo [7, 1, and 5-] [4, 3, 0] nonene which can offer the capacitor which whose conductivity was high and was specifically excellent in the impedance engine performance. - 5, 1, 2-dimethyl imidazolinium, 1, 2, 4-trimethyl imidazoline, 1-methyl-2-ethyl-imidazoline, 1, 4-dimethyl-2-ethyl imidazoline, 1-methyl-2-heptyl imidazoline, 1-methyl-2-(3' heptyl) imidazoline, 1-methyl-2-dodecyl imidazoline, 1, 2-dimethyl - 1, 4, 5, a 6-tetrahydro pyrimidine, 1-methyl imidazole, and 1-methyl benzimidazole are desirable.

[0032] As an example of the 4th class salt of the compound which has the alkylation amidine radical used for the electrolytic solution of this invention, the imidazole compound formed into 4 class by the alkyl group or arylated alkyl radical of carbon numbers 1-11, a benzimidazole compound, and an alicyclic amidine compound (a pyrimidine compound, imidazoline compound) are mentioned. Conductivity is specifically high to the top where thermal resistance is high. The 1-methyl -1 which can offer the electrolytic capacitor excellent in the long term stability of the impedance engine performance, 8-diazabicyclo [5, 4, 0] undecene -7, the 1-methyl -1, 5-diazabicyclo [4, 3, 0] nonene - 5, 1, 2, 3-trimethyl imidazolinium, 1, 2, 3, 4-tetramethyl imidazolinium, 1, 2-dimethyl-3-ethyl-imidazolinium, 1, 3, 4-trimethyl-2-ethyl imidazolinium, 1, 3-dimethyl-2-heptyl imidazolinium, 1, 3-dimethyl-2-(-3' heptyl)

imidazolinium, 1, 3-dimethyl-2-dodecyl imidazolinium, 1, 2, 3-trimethyl -1, 4, 5, 6-tetrahydro pilus MIJUMU, 1, 3-dimethyl imidazolium, 1-methyl-3-ethyl imidazolium, 1, and 3-dimethylbenzo imidazolium is desirable.

[0033] As an example of the organic acid used for the electrolytic solution of this invention Polycarboxylic acid (2 - tetra valence) : Aliphatic series polycarboxylic acid [saturation polycarboxylic acid, For example, oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, A suberic acid, an azelaic acid, sebacic acid, 1, 6-Deccan dicarboxylic acid, 5, 6-Deccan dicarboxylic acid, 1, 7-octane dicarboxylic acid : Partial saturation polycarboxylic acid, For example, maleic-acid, fumaric-acid, and IKOTAN acid]; Aromatic polycarboxylic acids, For example, a phthalic acid, isophthalic acid, a terephthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid; Alicyclic polycarboxylic acid [-1, for example, a cyclohexane, 2-dicarboxylic acid,], hexahydrophthalic acid, such as a cyclohexene -1 and 2-dicarboxylic acid; The alkyl (carbon numbers 1-3) or the nitration object of these polycarboxylic acid, for example, a citraconic acid, a dimethyl maleic acid, and a nitro phthalic acid (3-nitro phthalic acid --) 4-nitro phthalic-acid; and sulfur content polycarboxylic acid, for example, thio propionic-acid; monocarboxylic acid,; Aliphatic series monocarboxylic acid (carbon numbers 1-30) [saturation monocarboxylic acid, For example, a formic acid, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, an isobutyric acid, a valeric acid, a caproic acid, Enanthic acid, a caprylic acid, pelargonic acid, a lauryl acid, a myristic acid, Stearin acid, behenic acid : Partial saturation monocarboxylic acid, for example, an acrylic acid, Methacrylic-acid and oleic acid]; Aromatic series monocarboxylic acid, for example, a benzoic acid, They are hydroxy acid, for example, a salicylic acid, mandelic acid, a resorcinol acid, etc. o-nitro benzoic acid, p-nitrobenzoic acid, a cinnamic acid, a naphthoic acid; one desirable [among these] Also thermally, conductivity is a stable maleic acid, a phthalic acid, cyclohexane carboxylic acid, a cyclohexene -1, 2-dicarboxylic acid, a cyclohexene -1, 2-dicarboxylic acid, an adipic acid, and a benzoic acid highly.

[0034] the ratio of the organic acid and base which constitute the electrolytic solution -- pH of the electrolytic solution -- carrying out -- usually -- 4-11 -- it is 6-9 preferably. this -- since the sparking voltage (withstand voltage) of the electrolytic solution falls if out of range, it is not desirable.

[0035] It is desirable to use the 4th class salt of the compound which has the alkylation amidine radical of a stable organic carboxylic-acids; maleic acid, a phthalic acid, cyclohexane carboxylic acid, a cyclohexene -1, 2-dicarboxylic acid, a cyclohexene -1, 2-dicarboxylic acid, an adipic acid, and a benzoic acid electrochemically as an electrolyte salt.

[0036] In the electrolytic solution of the electrolytic capacitor of this invention, various additives may be mixed as occasion demands. As an additive, a complex compound with the Lynn system compound [a phosphoric acid, phosphoric ester], etc. and a boric-acid system compound [the complex compound of a boric acid, a boric acid, and polysaccharide (mannite, sorbitol, etc.), a boric acid, and polyhydric alcohol (ethylene glycol, glycerol, etc.)] and a nitro compound [o-nitro benzoic acid, m-nitro benzoic acid, p-nitrobenzoic acid, ortho nitrophenol, m-nitrophenol, p-nitrophenol, p-nitro acetophenone], etc. are mentioned. In the case of an aluminium electrolytic capacitor, mixing of these additives can improve the recoverability of an aluminum oxide film. Consequently, since an electrolytic capacitor with high withstand voltage can be constituted easily, it is desirable.

[0037] What performed protection coating may be used for the terminal area rod-like structure of the electrolytic capacitor of this invention. A electrolysis current can be controlled by performing protection coating to a rod-like structure, and the obturation engine performance can be raised more. Although it is desirable to give anode plate and cathode both terminal areas as for the protection coating to a rod-like structure, one of processings is sufficient as it. Moreover, as a means of protection coating, spreading-sintering processing of the anodizing metallurgy group alkoxide in the inside of a water solution, spreading-sintering processing of the metallic-oxide colloidal solution (a silicon dioxide and colloidal solution of a titanium dioxide), etc. are simple, and desirable.

[0038] The elastic body which comes to add a peroxide and alkylphenol formalin resin the 0.5 to 20 section to the isobutylene-isoprene-rubber polymer which consists of a copolymer of an isobutylene, an isoprene, and a divinylbenzene as a vulcanizing agent as an obturation member 7 is desirable. Moreover,

the fall of the rubber elasticity when carrying out long duration neglect under elevated-temperature-highly humid by the vulcanization approach (for example, sulfur vulcanization) using vulcanizing agents other than a peroxide or alkylphenol formalin resin is remarkable, and since sufficient closure nature is no longer obtained and organic electric conduction material may carry out oxidation degradation by invasion of the water from the outside, it is not desirable.

[0039] Next, although the gestalt of concrete operation of this invention is explained, this invention is not limited to this. Hereafter, all the sections show the weight section.

[0040] The presentation of the electrolytic solution used in the gestalt and the example of a comparison of operation of this invention is as follows. In addition, it is pH (pH is defined by the degree type.) as a scale of the hydrogen ion concentration in the water solution of the hydroxide of an electrolytic base or a base. $\text{pH} = -\log [\text{hydrogen ion concentration}]$. Therefore, when pH is 13 or less, it means that hydrogen ion concentration is three or more 1.0×10^{-13} mols / dm(s). It combined as a comment and was shown. moreover, the aluminum which formed the dielectric oxide film in the front face by electrical-potential-difference 500V -- formation -- the spark generated voltage (the withstand voltage of the electrolytic solution is meant) and conductivity (measurement temperature of 30 degrees C) of the electrolytic solution which are observed when it is immersed in these electrolytic solutions (temperature of 30 degrees C) and a foil is carried out a constant current-power surge by constant current 2.0 mA/cm² were also shown collectively.

[0041]

Electrolytic solution A; gamma-butyrolactone (100 sections)

The phthalic-acid monochrome 1, 2, and 3, 4-tetramethyl imidazolinium (30 sections)

[comment: pH=11.2]

o-nitro benzoic acid (one section), monobutyl phosphoric ester (one section)

Boric acid (two sections), mannite (two sections)

What mixed the above compound and was dissolved. Sparking voltage was 85V and electric conductivity was 9.0 mS/cm.

[0042]

Electrolytic solution B; gamma-butyrolactone (50 sections), ethylene glycol (50 sections)

Maleic-acid trimethylammonium (five sections) [comment: pH=9.5]

Phthalic-acid hydrogen triethylamine (five sections) [comment: pH=9.5]

Adipic-acid dianmonium (three sections) [comment: pH=9.1]

Boric acid (0.5 sections), p-nitrobenzoic acid (one section), a phosphoric acid (0.5 sections)

What mixed the above compound and was dissolved. Sparking voltage was 180V and electric conductivity was 3.3 mS/cm.

[0043]

Electrolytic solution C; ethylene glycol (70 sections), a glycerol (30 sections)

Adipic-acid dianmonium (15 sections) [comment: pH=9.1]

1, 6-Deccan dicarboxylic acid (one section) [comment:pH=9.1]

1, 7-octane dicarboxylic acid (one section) [comment:pH=9.1]

Ortho nitrophenol (one section)

Hypophosphorous-acid ammonium (one section) [comment: pH=9.1]

What mixed the above compound and was dissolved. Sparking voltage was 340V and electric conductivity was 0.9 mS/cm.

[0044]

Electrolytic solution D; gamma-butyrolactone (100 sections)

Phthalic-acid tetramethylammonium (40 sections) [comment: pH=13.2]

What mixed the above compound and was dissolved. Sparking voltage was 79V and electric conductivity was 11.5 mS/cm.

[0045] The obturation member of the isobutylene isoprene rubber used in the gestalt and the example of a comparison of operation of this invention is as follows.

[0046] Obturation member A [vulcanization by the peroxide]; what added the dicumyl peroxide 2

section which is a peroxide as a vulcanizing agent, and carried out vulcanization shaping to the isobutylene-isoprene-rubber polymer 30 section which consists of a copolymer of an isobutylene, an isoprene, and a divinylbenzene, the carbon 20 section, and the inorganic bulking agent 50 section. As a result of measuring on the front face of the surface part of the side which touches the capacitor element between two rubber holes which make a lead penetrate, and the part which touches the lead-wire side inside a rubber hole, the degree of hardness of the obturation member after shaping was IRHD (international rubber hardness unit), and were 67 IRHD(s) each and 66IRHD(s).

[0047] Obturation member B [vulcanization by resin]; what added the alkylphenol formalin resin 2 section as a vulcanizing agent, and carried out vulcanization shaping to the isobutylene-isoprene-rubber polymer 30 section which consists of a copolymer of an isobutylene and an isoprene, the carbon 20 section, and the inorganic bulking agent 50 section. As a result of measuring on the front face of the surface part of the side which touches the capacitor element between two rubber holes which make a lead penetrate, and the part which touches the lead-wire side inside a rubber hole, the degree of hardness of the obturation member after shaping was IRHD (international rubber hardness unit), and were 77 IRHD(s) each and 76IRHD(s).

[0048] (Gestalt 1 of operation) Between anode plate aluminium foil and cathode aluminium foil After carrying out carbonization processing of the electrolysis paper by leaving the winding form aluminum electrolysis capacitor element which the electrolysis paper (3 50 micrometers in consistency thickness of 0.55g/cm) containing Manila hemp fiber was made to intervene, and wound it for 30 minutes in the temperature of 300 degrees C, The process which immerses - pulls up and carries out - desiccation polymerization (105 degrees C for 10 minutes) of this capacitor element to the water-ethanol solution containing ethylene dioxythiophene and ferric sulfate is repeated 10 times. The capacitor element was rinsed - dried after forming the solid-state organic electric conduction material layer which consists of chemistry polymerization polyethylene dioxythiophene between the electrode foils on an electrode foil. Then, the electrolytic solution A was infiltrated into this capacitor element, and the aluminum electrolysis capacitor element with rated voltage 50V electrostatic capacity of 390 micro F was obtained. After enclosing this capacitor element with the metal casing made from aluminum with the obturation member A, opening was closed by curling processing and the aluminium electrolytic capacitor was constituted (size: phi13 mmxL20mm).

[0049] (Gestalt 2 of operation) The process which immerses - pulls up and carries out - desiccation polymerization (105 degrees C for 10 minutes) desiccation of a glass fiber nonwoven fabric (50 micrometers in consistency 0.13 g/cm³, thickness), anode plate aluminium foil, and the cathode aluminium foil at the water-ethanol solution which contains a pyrrole and ammonium persulfate respectively 3 times, repeatedly, after forming chemistry polymerization polypyrrole, the anode plate aluminium foil and cathode aluminium foil in which the separator and chemistry polymerization polypyrrole which were electric-conduction-ized by chemistry polymerization polypyrrole were formed on the front face were produced by rinsing - drying. Then, a capacitor element is obtained by winding the anode plate aluminium foil and cathode aluminium foil in which chemistry polymerization polypyrrole was formed on the front face, through this electric-conduction-ized separator. It is immersion-reduced pressure sinking in further about this to the fusibility sulfonation poly aniline solution of 10 % of the weight of concentration. - It pulls up. - A desiccation residue sulfonation poly aniline is formed by making it dry between the anode plate aluminium foil and cathode aluminium foil in which chemistry polymerization polypyrrole was formed on the front face. The electric junction between electrode foils was strengthened. Furthermore, the electrolytic solution A was infiltrated into this capacitor element, and the aluminum electrolysis capacitor element with rated voltage 50V electrostatic capacity of 390 micro F was obtained. After enclosing this capacitor element with the metal casing made from aluminum with the obturation member A, opening was closed by curling processing and the aluminium electrolytic capacitor was constituted (size: phi13 mmxL20mm).

[0050] After applying 7, 7, 8 and 8 of a melting condition, and a tetracyano quinodimethan complex to a glass fiber nonwoven fabric (50 micrometers in consistency 0.13 g/cm³, thickness), anode plate aluminium foil, and cathode aluminium foil respectively, (Gestalt 3 of operation) The anode plate

aluminium foil and cathode aluminium foil in which 7, 7, 8, 8, the separator electric-conduction-ized with the tetracyano quinodimethan complex and 7, 7, 8 and 8, and a tetracyano quinodimethan complex were formed on the front face were produced by cooling. Then, a capacitor element is obtained by winding the anode plate aluminium foil and cathode aluminium foil which formed 7, 7, 8, 8, and a tetracyano quinodimethan complex in the front face through this electric-conduction-ized separator. This Furthermore, it is immersion-reduced pressure sinking in to the fusibility sulfonation poly aniline solution of 10 % of the weight of concentration. - It pulls up. - A desiccation residue sulfonation poly aniline by making it dry at the temperature below the melting point of 7, 7, 8, 8, and a tetracyano quinodimethan complex 7, 7, 8, 8, and a tetracyano quinodimethan complex It formed between the anode plate aluminium foil and cathode aluminium foil which were formed in the front face, and the electric junction between electrode foils was strengthened. Furthermore, the electrolytic solution A was infiltrated into this capacitor element, and the aluminum electrolysis capacitor element with rated voltage 50V electrostatic capacity of 390 micro F was obtained. After enclosing this capacitor element with the metal casing made from aluminum with the obturation member A, opening was closed by curling processing and the aluminium electrolytic capacitor was constituted (size: phi13 mmxL20mm). [0051] (Gestalt 4 of operation) In the gestalt 1 of operation of this invention, it was made to be the same as that of the gestalt 1 of operation except having used the electrolytic solution B for the electrolytic solution.

[0052] (Gestalt 5 of operation) In the gestalt 1 of operation of this invention, it was made to be the same as that of the gestalt 1 of operation except having used the electrolytic solution C for the electrolytic solution.

[0053] (Gestalt 6 of operation) In the gestalt 1 of operation of this invention, it was made to be the same as that of the gestalt 1 of operation except having used the electrolytic solution D for the electrolytic solution.

[0054] (Gestalt 7 of operation) In the gestalt 1 of operation of this invention, it was made to be the same as that of the gestalt 1 of operation except having used the obturation material B for obturation material.

[0055] (Gestalt 8 of operation) In the gestalt 1 of operation of this invention, it was made to be the same as that of the gestalt 1 of operation except having used the pyrrole instead of ethylene dioxythiophene.

[0056] (Gestalt 9 of operation) In the gestalt 1 of operation of this invention, it was made to be the same as that of the gestalt 1 of operation except having used the aniline instead of ethylene dioxythiophene.

[0057] (Gestalt 10 of operation) In the gestalt 1 of operation of this invention, it was made to be the same as that of the gestalt 1 of operation except having used the mixture of p-toluenesulfonic-acid iron and dodecylbenzenesulfonic acid iron instead of ferric sulfate, and having used the water-methanol solution instead of the water-ethanol solution.

[0058] (Gestalt 11 of operation) In the gestalt 1 of operation of this invention, it was made to be the same as that of the gestalt 1 of operation except having used the mixture of ammonium persulfate and hydrogen peroxide solution instead of ferric sulfate.

[0059] (Example 1 of a comparison) The capacitor element was obtained by making the electrolysis paper (50 micrometers in consistency 0.55 g/cm³, thickness) containing Manila hemp fiber intervene between anode plate aluminium foil and cathode aluminium foil, and winding. Then, the electrolytic solution A was infiltrated into this capacitor element, and the aluminum electrolysis capacitor element with rated voltage 50V electrostatic capacity of 390 micro F was obtained. After enclosing this capacitor element with the metal casing made from aluminum with the obturation member A, opening was closed by curling processing and the aluminium electrolytic capacitor was constituted (size: phi13 mmxL20mm).

[0060] (Example 2 of a comparison) In the gestalt 1 of operation of this invention, the electrolytic solution A was made to be the same as that of the gestalt 1 of operation except not sinking in.

[0061] After carrying out carbonization processing of the electrolysis paper by leaving the capacitor element which the electrolysis paper (50 micrometers in consistency 0.55 g/cm³, thickness) containing Manila hemp fiber was made to intervene between anode plate aluminium foil and cathode aluminium foil, and was wound for 30 minutes in the temperature of 300 degrees C, (Example 3 of a comparison) It

cooled, after carrying out immersion-reduced pressure sinking in of this component into 7, 7, 8 and 8 of a melting condition, and a tetracyano quinodimethan complex, and 7, 7, 8, 8, and a tetracyano quinodimethan complex layer were directly formed in inter-electrode, and the aluminum electrolysis capacitor element with rated voltage 50V electrostatic capacity of 390 micro F was obtained. After enclosing this capacitor element with the metal casing made from aluminum with the obturation member A, opening was closed by curling processing and the aluminium electrolytic capacitor was constituted (size: phi13 mmxL20mm).

[0062] (Example 4 of a comparison) The aluminum electrolysis capacitor element which the glass fiber nonwoven fabric (50 micrometers in consistency 0.13 g/cm³, thickness) was made to intervene between anode plate aluminium foil and cathode aluminium foil, and was wound It is immersed in a manganese nitrate water solution. - It pulls up. - The process which carries out a pyrolysis (300 degrees C for 10 minutes) is repeated 10 times. After forming in inter-electrode directly the manganese-dioxide layer which is solid-state inorganic electric conduction material, the electrolytic solution A was further infiltrated into this capacitor element, and the aluminum electrolysis capacitor element with rated voltage 50V electrostatic capacity of 390 micro F was obtained. After enclosing this capacitor element with the metal casing made from aluminum with the obturation member A, opening was closed by curling processing and the aluminium electrolytic capacitor was constituted (size: phi13 mmxL20mm).

[0063] (Example 5 of a comparison) In the example 1 of a comparison, it was made to be the same as that of the example 1 of a comparison except having used the carbon cloth which wove in carbon fiber instead of electrolysis paper.

[0064] (Example 6 of a comparison) In the example 1 of a comparison, it was made to be the same as that of the example 1 of a comparison except having used the glass fiber nonwoven fabric which applied moisture powder type colloidal graphite instead of electrolysis paper.

[0065] (Table 1) is the initial property (electrostatic capacity, an impedance, a leakage current value, and the number of short generating (defect) under aging processing are compared.) about the gestalten 1-11 of operation of this invention, and the aluminium electrolytic capacitor of the examples 1-6 of a comparison.

[0066] The trial number is 20 pieces and all showed the initial property by the (the short article was removed) average.

[0067]

[Table 1]

| | 静電容量(μF) f = 120Hz | 漏れ電流(μA) 定格電圧2min値 | エージング中の ショート発生数 | 170-270(mΩ) f = 400kHz |
|---------|-----------------------|-----------------------|--------------------|---------------------------|
| 実施の形態1 | 390 | 92 | なし | 10 |
| 実施の形態2 | 390 | 90 | なし | 11 |
| 実施の形態3 | 370 | 93 | なし | 11 |
| 実施の形態4 | 393 | 90 | なし | 12 |
| 実施の形態5 | 385 | 88 | なし | 22 |
| 実施の形態6 | 380 | 180 | なし | 10 |
| 実施の形態7 | 390 | 89 | なし | 11 |
| 実施の形態8 | 390 | 89 | なし | 12 |
| 実施の形態9 | 384 | 90 | なし | 13 |
| 実施の形態10 | 360 | 91 | なし | 13 |
| 実施の形態11 | 380 | 91 | なし | 11 |
| 比較例1 | 395 | 70 | なし | 41 |
| 比較例2 | 360 | 1000以上 | ショート15個 | 15 |
| 比較例3 | 385 | 1000以上 | ショート18個 | 13 |
| 比較例4 | 385 | 195 | ショート 2個 | 18 |
| 比較例5 | 380 | 170 | なし | 30 |
| 比較例6 | 390 | 1000以上 | ショート17個 | 25 |

[0068] As compared with the gestalten 1-11 of operation of this invention in the aluminium electrolytic capacitor constituted only using the electrolytic solution of the example 1 of a comparison, an impedance is remarkably larger than (Table 1) a clear passage.

[0069] Using the carbon cloth which wove carbon fiber into the means of electric-conduction-izing of the separator of the example 5 of a comparison, with the aluminium electrolytic capacitor which attained low resistance-ization, although the impedance is improving compared with the example 1 of a comparison, as compared with the gestalten 1-11 of operation of this invention, it turns out that an impedance is large.

[0070] The aluminium electrolytic capacitor which does not have the electrolytic solution only by the conductive polymer (polyethylene dioxythiophene layer) of the example 2 of a comparison, The aluminium electrolytic capacitor which does not have the electrolytic solution only with the organic semiconductor (7, 7, 8, 8, tetracyano quinodimethan complex layer) of the example 3 of a comparison, In the aluminium electrolytic capacitor which attained low resistance-ization using spreading of moisture powder type colloidal graphite for the means of electric-conduction-izing of the separator of the example 6 of a comparison, total short-circuit (inter-electrode short circuit by the lack of withstand voltage) occurred during the aging processing which impresses temperature 85 degree-C-direct-current-voltage 63V.

[0071] Instead of the solid-state organic electric conduction material of the example 4 of a comparison, with the aluminium electrolytic capacitor using the manganese dioxide which is solid-state inorganic electric conduction material, although the impedance was good, since it was hard to diffuse the electrolytic solution which is the organic substance since electric conduction material was minerals and the recoverability of the dielectric oxide film was not fully able to secure, although it is small during aging, short generating is carried out.

[0072] The electrolytic capacitor of this invention can obtain the electrolytic capacitor excellent in an impedance characteristic, the leakage current, and dependability with high withstand voltage from the above thing at an easy process. Since the spark generated voltage of the electrolytic solution was less than [80V], although withstand voltage was not enough and there was no short generating under aging among the gestalten of operation of this invention in the gestalt 6 of operation of this invention using the electrolytic solution D, it is in the inclination for a leakage current value to be high, as compared with the gestalt of other operations. Although it is not an indispensable condition in order to fully demonstrate the effectiveness of this invention in withstand voltage and a leakage current side, it is desirable to make the spark generated voltage of the electrolytic solution more than 80V as much as possible.

[0073] Moreover, among the gestalten of operation of this invention, since the conductivity of the electrolytic solution is less than 1.0 mS/cm in the gestalt 5 of operation of this invention using the electrolytic solution C, conductivity is not enough and is in the inclination for an impedance to be high, as compared with the gestalt of other operations. Although it is not an indispensable condition in order to fully demonstrate the effectiveness of this invention in an impedance engine-performance side, it is desirable to make conductivity of the electrolytic solution into 1.0 or more mS/cm as much as possible.

[0074] (Table 2) is the result of observing the situation of an obturation member side after performing 1000h of trials which carry out continuation impression of rated voltage 50V for the aluminium electrolytic capacitor of the gestalten 1-11 of operation of this invention in 95% of temperature [of 60 degrees C]-relative humidity RH. All of the trial number are 20 pieces.

[0075]

[Table 2]

| 60℃-95%RH耐湿試験1000h後の封口面の様子 | |
|----------------------------|-----------------|
| 実施の形態1 | 全数異常なし |
| 実施の形態2 | 全数異常なし |
| 実施の形態3 | 全数異常なし |
| 実施の形態4 | 全数異常なし |
| 実施の形態5 | 全数異常なし |
| 実施の形態6 | 負極リード部より液漏れ2個発生 |
| 実施の形態7 | 全数異常なし |
| 実施の形態8 | 全数異常なし |
| 実施の形態9 | 全数異常なし |
| 実施の形態10 | 全数異常なし |
| 実施の形態11 | 全数異常なし |

[0076] Although remarkable abnormalities were not observed in the gestalt of which operation so that clearly from (Table 2) Since the hydrogen ion concentration of an electrolyte base is the base of 1.0xten - 13 mols / less than three-dm strong base nature in the gestalt 6 of the operation using the electrolytic solution D, In the trial which attains to the long duration under an elevated-temperature-highly humid combinational environment, it was easy to damage an obturation member (obturation part) under the effect of the base of strong base nature, and, as a result, about two liquid spills had occurred. Although it is not an indispensable condition in order to fully demonstrate the effectiveness of this invention in a dependability side, in the base which constitutes an electrolyte as much as possible, it is desirable to choose that whose hydrogen ion concentration in the water solution of the hydroxide of a base in case measurement temperature is 30 degrees C, or a base the concentration of the hydroxide of a base or a base is 1 % of the weight, and is three or more 1.0xten - 13 mols / dm(s).

[0077] Next, the aluminum electrolysis capacitor element with rated voltage 6.3V electrostatic capacity of 1000 micro F was obtained again, using similarly the gestalten 1-11 of operation of this invention, and the approach of the examples 2-3 of a comparison. After enclosing this capacitor element with the metal casing made from aluminum with the obturation member A, opening was closed by curling processing, the resin back plate made from polyphenylene sulfide was attached, and the aluminium electrolytic capacitor of the surface mounting mold of a vertical mold was constituted (size: phi10 mmxL10mm). Thus, cream solder (Sn-Pb eutectic presentation) was used for the glass epoxy group plate (2mm in thickness), the aluminium electrolytic capacitor of the constituted surface mounting mold was mounted in it, and the mounting-heat test by passing the reflow furnace of infrared-hot blast concomitant use (time amount 50 seconds put to the peak temperature of 240 degrees C and the temperature of 200 degrees C or more) was carried out (20 trial numbers).

[0078] Consequently, since the electrolytic solution which consists of an organic solvent of 200 degrees C or more of boiling points added to solid-state organic electric conduction material as an electrolyte is used for the aluminium electrolytic capacitor of the constituted surface mounting mold by the approach of the gestalten 1-11 operation of this invention, as a result of controlling the pressure buildup inside the capacitor by the water which is sticking to a member, the fault of the elutriation of an obturation member or poor mounting by bulging of an obturation member side was not produced. In the aluminium electrolytic capacitor of the surface mounting mold constituted on the other hand by the approach of the examples 2-3 of a comparison which use only solid-state organic electric conduction material as an electrolyte, since the pressure buildup inside the capacitor by the water of adsorption was remarkable, it resulted in the elutriation of a 20-piece total obturation member. The thermal resistance of the aluminium electrolytic capacitor of the surface mounting mold constituted by the approach of the gestalt operation of this invention at the time of mounting can also improve by having collectively the electrolytic solution which consists of an organic solvent of 200 degrees C or more of boiling points in addition to solid-state organic electric conduction material so that clearly from this result.

[0079]

[Effect of the Invention] The electrolytic capacitor by this invention can obtain an electrolytic capacitor

with the high withstand voltage excellent in an impedance characteristic, the leakage current, and dependability as mentioned above, and the industrial value is a so-called size.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] (a) The partial cross-section perspective view having shown the configuration of the electrolytic capacitor by the gestalt of operation of the 1st of this invention

(b) The conceptual diagram which expanded the important section of this capacitor element

[Drawing 2] (a) Production process Fig. which manufactures the anode plate foil of the electrolytic capacitor by the gestalt of the -(g) said operation

[Description of Notations]

- 1 Anode Plate Foil
- 2 Solid-state Organic Electric Conduction Material
- 3 Cathode Foil
- 5 Anode Plate Lead
- 6 Cathode Lead
- 7 Obturation Member
- 8 Metal Casing
- 9 Sheathing Tube
- 10 Electrolytic Solution
- 11 Dielectric Oxide Film
- 21 Aluminium Foil
- 22 Etching Foil
- 23 Solution Containing Polymerization Nature Monomer
- 24 Heating Furnace

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

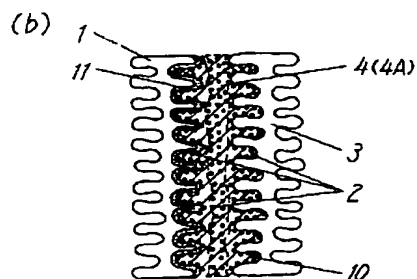
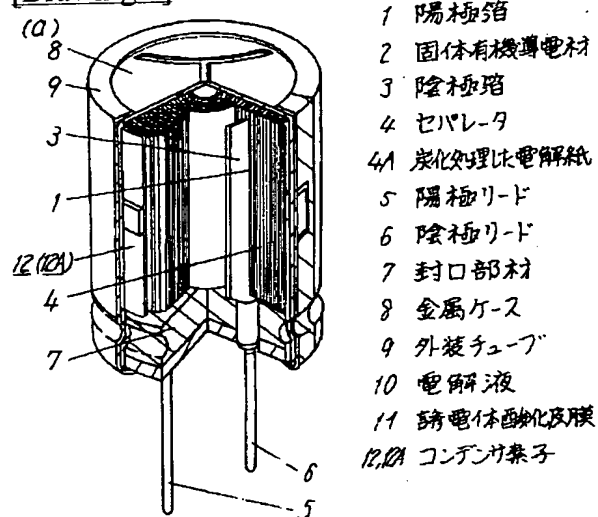
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

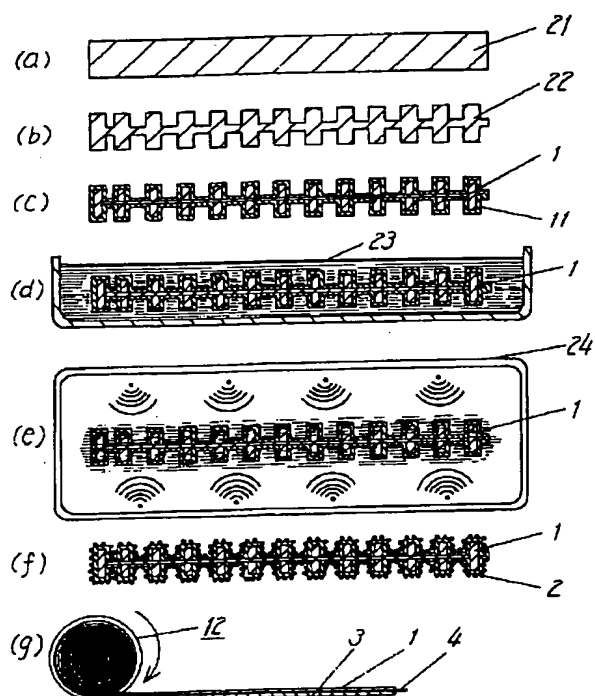
DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]

- | | |
|------------|-------------------|
| 1 陽極箔 | 12 コンデンサ素子 |
| 2 固体有機導電材 | 21 アルミニウム箔 |
| 3 陰極箔 | 22 エタング箔 |
| 4 セパレータ | 23 重合性モノマーを含有する溶液 |
| 11 誘電体酸化皮膜 | 24 加熱炉 |



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-283874

(43) 公開日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl.⁸

H 0 1 G 9/02
9/035
9/028
9/04

識別記号

3 0 1

F I

H 0 1 G 9/02

3 0 1

3 1 1

3 3 1 B

3 3 1 F

9/05

H

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-350072

(22) 出願日 平成10年(1998)12月9日

(31) 優先権主張番号 特願平10-15269

(32) 優先日 平10(1998)1月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 斉藤 佳津代

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 新田 幸弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 多田 弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

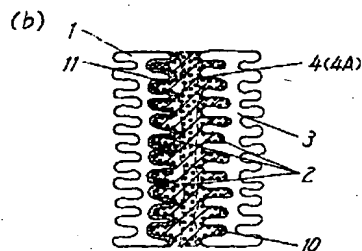
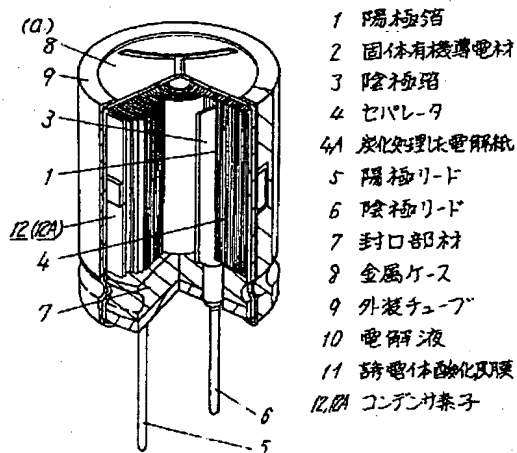
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 インピーダンス特性、漏れ電流、信頼性に優れた、耐電圧の高い電解コンデンサを得ることを目的とする。

【解決手段】 表面に誘電体酸化皮膜を形成した弁作用金属からなる陽極箔1と、陰極箔3と、上記陽極箔1と陰極箔3との間に設けられた固体有機導電材2と駆動用電解液10とを有するコンデンサ素子12を用いた構成の電解コンデンサとすることにより、インピーダンス特性、漏れ電流、信頼性に優れた高耐電圧の電解コンデンサを実現することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に誘電体酸化皮膜を形成した并作用金属からなる陽極箔と、陰極箔と、上記陽極箔と陰極箔との間に設けられた固体有機導電材からなるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を駆動用電解液と共に収納する有底筒状の金属ケースと、この金属ケースの開口部を封止する封口部材からなる電解コンデンサ。

【請求項2】 固体有機導電材が有機半導体または導電性高分子のいずれか一方、または両方からなるものである請求項1に記載の電解コンデンサ。

【請求項3】 有機半導体が7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体およびその誘導体からなる請求項2に記載の電解コンデンサ。

【請求項4】 導電性高分子がピロール、アニリン、チオフェン、エチレンジオキシチオフェン、スルホン化アニリン、スルホン化ピロール、スルホン化チオフェン、スルホン化エチレンジオキシチオフェンおよびこれらの誘導体の重合体から選ばれる1種以上である請求項2に記載の電解コンデンサ。

【請求項5】 導電性高分子が液相化学重合組成物、気相重合組成物、液相-電解重合組成物、可溶性高分子溶液の乾燥残渣高分子から選ばれる1種以上である請求項4に記載の電解コンデンサ。

【請求項6】 導電性高分子が化学重合により形成したポリピロール、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリアニリン、電解重合により形成したポリピロール、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリアニリン、可溶性ポリアニリン類溶液を乾燥させて得られた乾燥残渣スルホン化ポリアニリンから選ばれる1種以上である請求項4または5に記載の電解コンデンサ。

【請求項7】 駆動用電解液が固体有機導電材に浸漬して膨潤させることができる有機溶媒に有機酸塩および無機酸塩を溶解したものである請求項1～6のいずれか一つに記載の電解コンデンサ。

【請求項8】 駆動用電解液に溶解させる電解質が、電解質を構成する塩基において、塩基または塩基の水酸化物の濃度が1重量%で測定温度が30℃の時の塩基または塩基の水酸化物の水溶液中における水素イオン濃度が 1.0×10^{-13} モル/dm³以上である請求項7に記載の電解コンデンサ。

【請求項9】 電解質を構成する塩基がアルキル置換アミジン基を有する化合物、アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩、三級アミン、アンモニウムより選ばれる1種以上である請求項8に記載の電解コンデンサ。

【請求項10】 アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩が炭素数1～11のアルキル基またはアリールアルキル基で4級化されたイミダゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、脂環式アミジン化合物から選ばれる1種以上である請求項9に記載の電解コンデンサ。

【請求項11】 アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩が1-メチル-1, 8-ジアザビシクロ

[5, 4, 0]ウンデセン-7、1-メチル-1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノネン-5、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-ヘプチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-(3'-ヘプチル)イミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-ドデシルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジウム、1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1-メチル-3-エチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチルベンゾイミダゾリニウムから選ばれる1種以上である請求項10に記載の電解コンデンサ。

【請求項12】 駆動用電解液の溶媒の沸点が200℃以上であり、かつ駆動用電解液の測定温度30℃における電導度が1.0mS/cm以上であり、かつ火花発生電圧が80V以上である請求項11に記載の電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体有機導電材と駆動用電解液を併用して用いることにより、インピーダンス特性、漏れ電流特性、信頼性に優れた高耐電圧の電解コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器のデジタル化、高周波化に伴って、電子部品である電解コンデンサについても従来品より大容量で高周波領域でのインピーダンス特性が優れているものが求められている。このような要求に応えるために、駆動用電解液（以下、電解液という）の伝導度の向上、あるいはセパレータの抵抗の低減、あるいは紙、布、不織布あるいは高分子フィルム等のシート状絶縁体を導電化して得られる導電性複合体をセパレータとして用いるという試みが数多く行われてきた。

【0003】また、セパレータの導電化の試みとしては、カーボン繊維または粒子の織り込みもしくは混合、あるいはグラファイト粉末との複合化等の方法が提案されている。さらに、ピロール、チオフェン、あるいはアニリンのモノマーから化学酸化重合により表面に導電性高分子を形成させる方法が開示されている（特開昭64-90517号公報参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来の構成では、電解液の伝導度の向上には限界があり、その伝導度は今日現在で高くとも10～数10mS/cm程度であり、未だ十分な電導度を有する電解液には至っておらず、十分なインピーダンス特性を有する電解液式

の電解コンデンサは得られていない。

【0005】一方、セパレータの抵抗の低減の取り組みとしては、セパレータ厚みの低減、低密度化、開孔径の均一化、あるいは紙から高分子不織布への変更等が行われてきたが、低密度化に伴う強度不足等の問題により、未だ十分な低抵抗化の効果が得られていない。

【0006】更に、カーボン繊維または粒子の織り込みもしくは混合により導電化したセパレータは、電気伝導度が未だ十分でなく低密度のものが得られにくいという課題を有していた。また、グラファイト粉末と複合化したセパレータを用いた場合、グラファイト粉末の脱落および電解液中への分散によるショートが増加という課題を有していた。

【0007】一方、ピロール、チオフェン、あるいはアニリンのモノマーから化学酸化重合により表面に導電性高分子を形成させる方法では、酸化剤による誘電体酸化皮膜の劣化の影響や、導電性高分子の化成性（誘電体酸化皮膜の欠陥部修復能力）がほとんどないために定格電圧が3.5Vを越える電解コンデンサを構成することは困難であり、またこれらを構成した場合においても、エージング処理中や高温試験中に漏れ電流の増大や陽極-陰極間のショートが発生する場合があった。

【0008】本発明は従来のこのような課題を解決し、インピーダンス特性、漏れ電流特性、信頼性に優れた高耐電圧の電解コンデンサを提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明の電解コンデンサは、表面に誘電体酸化皮膜を形成した弁作用金属からなる陽極と、陰極と、上記陽極と陰極との間に設けられた固体有機導電材と駆動用電解液からなるコンデンサ素子を用いた構成としたものである。この本発明により、インピーダンス特性、漏れ電流特性、信頼性に優れた、耐電圧の高い電解コンデンサを得ることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、表面に誘電体酸化皮膜を形成した弁作用金属からなる陽極箔と、陰極箔と、上記陽極箔と陰極箔との間に設けられた固体有機導電材からなるコンデンサ素子と、このコンデンサ素子を電解液と共に収納する有底筒状の金属ケースと、この金属ケースの開口部を封止する封口部材からなる構成としたものである。この構成によれば、固体有機導電材の高い導電率を利用することで、導電化部分において極間の抵抗を著しく減少させることができ、その結果インピーダンス特性の優れた電解コンデンサが容易に得られると同時に、弁作用金属の誘電体酸化皮膜の修復能力を有する電解質を併せて介在させることにより、高い耐電圧を兼ね備えた漏れ電流の低い電解コンデンサを構成することができるという作用を有する。

【0011】請求項2～3に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、固体有機導電材を有機半導体、更に詳しくは有機半導体を7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体およびその誘導体（以下、TCNQ錯体類という）としたものであり、この構成によれば、TCNQ錯体類を溶融-含浸することで、高い導電性を有する固体有機導電材の層を、エッチング処理された陽極のピット内部にまで十分に充填することができるので、特に100kHz以上の高周波領域においてもインピーダンス特性に優れた電解コンデンサが得られる。更に、TCNQ錯体類をセパレータ基材に直接塗布、あるいはセパレータ基材を介して陽極箔と陰極箔とを巻回したコンデンサ素子や、セパレータ基材を介して陽極と陰極を1組あるいは2組以上積層したコンデンサ素子を加熱溶融したTCNQ類溶液に含浸し、その後冷却固化することにより容易に導電性を発現させることができるので、容易にインピーダンス特性の優れた電解コンデンサが得られるという作用を有する。

【0012】請求項4～6に記載の発明は、請求項2に記載の発明において、導電性高分子をピロール、アニリン、チオフェン、エチレンジオキシチオフェン、スルホン化アニリン、スルホン化ピロール、スルホン化チオフェン、スルホン化エチレンジオキシチオフェンおよびこれらの誘導体（以下、これらを総称して重合性モノマーという）の重合物とし（請求項4）、またその重合物の形成方法を、液相化学重合による方法、気相化学重合による方法、液相-電解重合による方法、可溶性高分子溶液を乾燥させて残渣高分子を利用する方法（請求項5）にし、更には、その結果得られる導電性高分子を最も適した材料-重合方法の組み合わせにより、化学重合により形成したポリピロール、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリアニリン、電解重合により形成したポリピロール、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリアニリン、可溶性ポリアニリン類溶液を乾燥させて得られた乾燥残渣スルホン化ポリアニリンとした（請求項6）ものである。この構成によれば、液相重合の場合は、少なくとも上記重合性モノマーと適当な酸化剤を含有する溶液にコンデンサ素子を浸漬-重合することで、電解重合の場合は、少なくとも上記重合性モノマーと適当な酸化剤を含有する溶液にコンデンサ素子を浸漬-通電-重合することで、気相重合の場合は、少なくとも適当な酸化剤を含有する溶液にコンデンサ素子を浸漬（あるいは浸漬後に引き上げ乾燥）後、少なくとも上記重合性モノマーを含有する気相中にコンデンサ素子を設置することで、高い導電性を有する固体有機導電材の層をエッチング処理された陽極のピット内部にまで十分に充填することができるので、特に100kHz以上の高周波領域においてもインピーダンス特性に優れた電解コンデンサが得られる。更に、導電性高分子をセパレータ基材や陽極あるいは陰極に直接気相重合することにより容易に導電性を

発現させることができるので、容易にインピーダンス特性の優れた電解コンデンサが得られるという作用を有する。

【0013】また、これらの導電性高分子は主に有機物から構成される電解液との相溶性が高いため、電解液を含浸した際、これが速やかに導電性高分子の内部にまで速やかに膨潤—拡散できるので、導電性高分子で誘電体酸化皮膜が覆われたコンデンサ素子を構成した場合においても、誘電体酸化皮膜を修復する能力を高く維持することができるものである。

【0014】請求項7に記載の発明は、請求項1～6のいずれか一つに記載の発明において、電解質を有機導電材に浸漬して膨潤させることができる有機溶媒に有機酸塩および無機酸塩を溶解した電解液としたものである。この構成によれば、前述の通り、電解液が速やかに導電性高分子の内部にまで速やかに膨潤—拡散できるので、導電性高分子で誘電体酸化皮膜が覆われたコンデンサ素子を構成した場合においても、誘電体酸化皮膜を修復する能力を高く維持することができるという作用を有する。

【0015】請求項8に記載の発明は、請求項7に記載の発明において、電解液に溶解させる電解質に、電解質を構成する塩基において、塩基または塩基の水酸化物の濃度が1重量%で測定温度が30℃の時の塩基または塩基の水酸化物の水溶液中における水素イオン濃度が 1.0×10^{-13} モル/dm³以上のものを用いた構成としたものであり、またその具体例として、電解質を構成する塩基をアルキル置換アミジン基を有する化合物、アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩、三級アミン、アンモニウムの群より選ばれる少なくとも1つ以上に限定した電解コンデンサである。この構成によれば、電解液の漏出といった信頼性上の問題点の少ないコンデンサを構成することができるという作用を有する。

【0016】なお、水素イオン濃度が 1.0×10^{-13} モル/dm³未満の強塩基性の塩基（例えばテトラアルキルアンモニウムやテトラアルキルホスホニウム）の電解質からなる電解液では、本発明の構成でコンデンサを構成した場合、高温—高湿複合環境下（例えば60℃—95%RH）での長時間に及ぶ試験においては、強塩基性の塩基の影響により封口部材が損傷しやすく、その結果、漏液が発生しやすいので、信頼性が実用上十分なものではなく、好ましくない。

【0017】請求項9に記載の発明は、請求項8に記載の発明において、電解質を構成する塩基がアルキル置換アミジン基を有する化合物、アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩、三級アミン、アンモニウムの群より選ばれる少なくとも1つ以上とした構成のものであり、これらの電解質はいずれも塩基または塩基の水酸化物の濃度が1重量%で測定温度が30℃の時の塩基または塩基の水酸化物の水溶液中における水素イオン濃度が

1.0×10^{-13} モル/dm³以上であるので、前述のような強塩基性が起因する漏液が発生しにくいという作用を有する。

【0018】請求項10に記載の発明は、請求項9に記載の発明において、アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩が炭素数1～11のアルキル基またはアリールアルキル基で4級化されたイミダゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、脂環式アミジン化合物から選ばれる1種以上を用いた構成としたものである。この構成によれば、電解液中での電気分解反応により水酸化物イオンが生じた場合に、水酸化物イオンとN—C—Nのアミジン基との反応—分解開環の反応速度が大きいため、電解生成物が速やかに消失することができ、その結果、高温—高湿下でも電解液の外部への漏液を防止することができるという作用を有する。

【0019】請求項11に記載の発明は、請求項10に記載の発明において、アルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩が1—メチル—1, 8—ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン—7, 1—メチル—1, 5—ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノネン—5, 1, 2, 3—トリメチルイミダゾリニウム, 1, 2, 3, 4—テトラメチルイミダゾリニウム, 1, 2—ジメチル—3—エチル—イミダゾリニウム, 1, 3, 4—トリメチル—2—エチルイミダゾリニウム, 1, 3—ジメチル—2—ヘプチルイミダゾリニウム, 1, 3—ジメチル—2—(—3'—ヘプチル)イミダゾリニウム, 1, 3—ジメチル—2—ドデシルイミダゾリニウム, 1, 2, 3—トリメチル—1, 4, 5, 6—テトラヒドロピリミジウム, 1, 3—ジメチルイミダゾリニウム, 1—メチル—3—エチル—イミダゾリニウム, 1, 3—ジメチルベンゾイミダゾリニウムから選ばれる1種以上を用いた構成としたものである。この構成によれば、電解液の伝導度を高くすることができる上、耐熱性にも優れるので、高温—高湿下での電解液の外部への漏液を防止できる上に、高温安定性に優れたインピーダンスの低い電解コンデンサを提供することができるという作用を有する。

【0020】請求項12に記載の発明は、請求項11に記載の発明において、電解液の溶媒の沸点を200℃以上とし、かつ電解液の測定温度30℃における伝導度を1.0mS/cm以上とし、かつ火花発生電圧を80V以上とした構成のものである。この構成によれば、面実装用の電解コンデンサの課題である、面実装時の熱処理（半田付けのためにコンデンサも基板と一緒に高い温度に曝される）により生じるコンデンサ内部圧力の上昇による外観の変形、またこれに伴う実装の際の半田付け不良等が電解液溶媒の沸点が高い（蒸気圧が低い）ために生じにくい上、伝導度が高いためにインピーダンス性能も確保でき、火花発生電圧も十分に高いために耐電圧の高い電解コンデンサを構成することができるという作用を有する。

【0021】また、弾性ゴムを用いて封口部材を構成した面実装用の団体電解コンデンサにおいては、コンデンサ素子の電極箔、セパレータ、固体電解質、ゴムの封口部材に含まれていた吸着水分やケース内面に付着していた吸着水分等が面実装時の高温下で一気に蒸気化するため、コンデンサ内部の圧力上昇が著しくなり、コンデンサの気密不良や封口部材の飛び出しが生じるが、沸点が高い（蒸気圧が低い）溶媒を用いた電解液を含有させることで実装時のコンデンサ内部の全圧を下げる事ができる。従って、固体電解質型の電解質に加えて液体成分（ここでは電解液）を含有させることで、コンデンサ内部の圧力上昇を抑制することができ、半田付け不良等を改善することができるので好ましい。

【0022】また、沸点が200℃以上の電解液溶媒としては、3-アルキル-1, 3-オキサゾリジノン-2-オン（より具体的には、3-メチル-1, 3-オキサゾリジノン-2-オン：沸点260℃）、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン以外の1, 3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン（より具体的には、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン：沸点236℃、1, 3-ジプロピル-2-イミダゾリジノン：沸点255℃、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノン：沸点230℃）、1, 3, 4-トリアルキル-2-イミダゾリジノン（より具体的には、1, 3, 4-トリメチル-2-イミダゾリジノン：沸点241℃）、1, 3, 4, 5-テトラアルキル-2-イミダゾリジノン（より具体的には、1, 3, 4, 5-テトラメチル-2-イミダゾリジノン：沸点249℃）、環状ラクトン（より具体的には、γ-ブチロラクトン：沸点204℃）、多価アルコール（より具体的には、エチレングリコール：沸点201℃、グリセリン：沸点290℃）、カーボネート（より具体的にはエチレンカーボネート：沸点238℃、プロピレンカーボネート：沸点242℃）等が例示できる。

【0023】次に、本発明の具体的な実施の形態と比較例としての従来例について添付図面に基づいて説明する。

【0024】図1(a), (b)は本発明の電解コンデンサの構成を示した部分断面斜視図および同素子の要部を拡大した概念図であり、図1(b)において、エッチング処理により表面を粗面化した後に酸化処理により誘電体酸化皮膜11を形成し、その表面に固体有機導電材2を形成したアルミニウム箔からなる陽極箔1とアルミニウム箔をエッチング処理してなる陰極箔3の間にセパレータ4を介して巻回、あるいはエッチング処理により表面を粗面化した後に酸化処理により誘電体酸化皮膜11を形成したアルミニウム箔からなる陽極箔1とアルミニウム箔をエッチング処理してなる陰極箔3とを電解紙4Aを介して巻き取った後、これを高温処理することにより上記電解紙4Aを炭化処理のいずれかの方法により

コンデンサ素子12あるいは12Aを作製し、これらの誘電体酸化皮膜11と陰極箔3との間に固体有機導電材2を形成し、これに電解液10を含浸して固体有機導電材2に膨潤-浸透することによってコンデンサ素子12あるいは12Aを構成する。このコンデンサ素子12, 12Aを図1(a)に示すように有底円筒状のアルミニウムの金属ケース8に収納すると共に、このアルミニウムの金属ケース8の解放端をゴムからなる封口部材7により陽極箔1及び陰極箔3のそれぞれから導出した外部導出用の陽極リード5と陰極リード6を封口部材7を貫通するように封止して、外装チューブ9で金属ケース8の側面部を覆うようにしたものである。

【0025】図2(a)～(g)は本発明の電解コンデンサ用の陽極箔1を一括して製造するための製造工程を示したものであり、まず図2(a)に示すように、アルミニウム箔21をエッチング処理して得られたエッチング箔22（図2(b)）に酸化処理を施し、誘電体酸化皮膜11を形成した陽極箔1を作製する（図2

(c)）。続いて、この陽極箔1を図2(d)に示すように導電性高分子層を構成することができる重合性モノマーを含有する溶液23中に含浸し、それを引き上げた後、図2(e)に示すように加熱炉24を用いて加熱（乾燥を含む）処理することで、図2(f)に示すように固体有機導電材2を表面に形成した陽極箔1を構成する。続いて図2(g)に示すように、以上のように構成された陽極箔1とアルミニウム箔21をエッチング処理してなる陰極箔3をセパレータ4を挟んで巻回することによりコンデンサ素子12を構成しているものである。また、これ以降の工程は上記製造方法と同様であり、コンデンサ素子12を電解液10と共に有底円筒状の金属ケース8に収納すると共に、金属ケース8の解放端を封口部材7により陽極箔1及び陰極箔3のそれぞれから導出した外部導出用の陽極リード5と陰極リード6を封口部材7を貫通するように封止して、外装チューブ9で金属ケース8の側面部を覆うようにしたものである。

【0026】次に、本発明の電解コンデンサに用いる電解液について具体的に説明する。本発明の電解コンデンサの電解液の溶媒としては、電気化学的に安定かつ有機導電材に膨潤できる有機溶媒である、γ-ブチロラクトンおよび/またはエチレングリコール（いずれも沸点は200℃以上）を主溶媒とすることが望ましい。また、これに加えて低温特性の改善や耐電圧の向上を目的に、γ-ブチロラクトンおよび/またはエチレングリコールと相溶する他の有機溶媒を副溶媒として混合しても良いが、副溶媒は有機導電材に膨潤できる有機溶媒である必要はない。

【0027】副溶媒としては、前述した沸点200℃以上の有機溶媒に加えて、多価アルコール系溶媒；プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ポリオキシアルキレンポリオール、ラクト

ン系溶媒：γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、3-エチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、水、アミド系溶媒：N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、エーテル系溶媒：メチラル、1, 2-ジメトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ニトリル系溶媒：アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、フラン系溶媒：2, 5-ジメトキシテトラヒドロフラン、2-イミダゾリジノン系溶媒：1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの単独もしくは2種以上の混合溶媒が挙げられる。

【0028】混合溶媒系の場合、溶媒の混合比は沸点200℃以上の溶媒100部に対して沸点200℃未満の溶媒は40部以下であることが望ましい。沸点200℃未満の溶媒の含有量が40部を越えると、面実装用の電解コンデンサを構成した際の耐熱性が低下し、半田付け不良の発生率が高くなるので好ましくない。

【0029】本発明の電解液に用いる三級アミンの例としては、トリアルキルアミン類〔トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、メチルジエチルアミン、トリエチルアミン、ジメチル*n*-プロピルアミン、ジメチルイソプロピルアミン、メチルエチル*n*-プロピルアミン、メチルエチルイソプロピルアミン、ジエチル*n*-プロピルアミン、ジエチルイソプロピルアミン、トリ*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ*n*-ブチルアミン、トリ*tert*-ブチルアミンなど〕、フェニル基含有アミン〔ジメチルフェニルアミン、メチルエチルフェニルアミン、ジエチルフェニルアミンなど〕である。

【0030】これらのうち、好ましくは伝導度が高いトリアルキルアミンであり、更に好ましくはこの中でも伝導度が高く、インピーダンス性能の優れたコンデンサを提供できるトリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、メチルジエチルアミン、トリエチルアミンからなる群より選ばれる1種以上である。

【0031】本発明の電解液に用いるアルキル置換アミジン基を有する化合物の例としては、イミダゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、脂環式アミジン化合物（ピリミジン化合物、イミダゾリン化合物）が挙げられる。具体的には、伝導度が高く、インピーダンス性能の優れたコンデンサを提供できる1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデセン-7、1, 5-ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノネン-5、1, 2-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、1-メチル-2-エチルイミダゾリン、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1-メチル-2-ヘプチルイミダゾリン、1-メチル-2-(3'-ヘプチル)イミダゾリン、1-メチル-2-ドデシルイミダゾリン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1-メチルイミダゾール、1-メチルベンゾイミダゾールが好ましい。

【0032】本発明の電解液に用いるアルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩の例としては、炭素数1~11のアルキル基またはアリールアルキル基で4級化されたイミダゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、脂環式アミジン化合物（ピリミジン化合物、イミダゾリン化合物）が挙げられる。具体的には、耐熱性が高い上に伝導度が高く、インピーダンス性能の長期安定性に優れた電解コンデンサを提供できる1-メチル-1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデセン-7、1-メチル-1, 5-ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノネン-5、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-ヘプチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-(3'-ヘプチル)イミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-ドデシルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジウム、1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-メチル-3-エチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチルベンゾイミダゾリウムが好ましい。

【0033】本発明の電解液に用いる有機酸の例としては、ポリカルボン酸（2~4価）：脂肪族ポリカルボン酸〔飽和ポリカルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、1, 6-デカンジカルボン酸、5, 6-デカンジカルボン酸、1, 7-オクタンジカルボン酸：不飽和ポリカルボン酸、例えばマレイン酸、フマル酸、イコタン酸〕；芳香族ポリカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸；脂環式ポリカルボン酸〔例えばシクロヘキサ-1, 2-ジカルボン酸、シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸等〕、ヘキサヒドロフタル酸；これらのポリカルボン酸のアルキル（炭素数1~3）もしくはニトロ置換体、例えばシトラコン酸、ジメチルマレイン酸、ニトロフタル酸（3-ニトロフタル酸、4-ニトロフタル酸）；および硫黄含有ポリカルボン酸、例えばチオプロピオン酸；モノカルボン酸；脂肪族モノカルボン酸（炭素数1~30）〔飽和モノカルボン酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸：不飽和モノカルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸〕；芳香族モノカルボン酸、例えば安息香酸、*o*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロ安息香酸、ケイ皮酸、ナフトエ酸；オキシカルボン酸、例えばサリチル酸、マンデル酸、レゾルシン酸などであり、これらの内で好ましいのは、伝導度が高く熱的にも安定なマレイン酸、フタル酸、シクロヘキサ-1, 2-ジカルボン酸、シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、

シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、アジピン酸、安息香酸である。

【0034】電解液を構成する有機酸と塩基との比率は、電解液のpHにして通常4~11、好ましくは6~9である。この範囲外では電解液の火花電圧（耐電圧）が低下するので好ましくない。

【0035】電解質塩としては、電気化学的に安定な有機カルボン酸類；マレイン酸、フタル酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、アジピン酸、安息香酸のアルキル置換アミジン基を有する化合物の4級塩を用いることが望ましい。

【0036】本発明の電解コンデンサの電解液には、必要により種々の添加剤を混合しても良い。添加剤としてはリン系化合物〔リン酸、リン酸エステルなど〕、ホウ酸系化合物〔ホウ酸、ホウ酸と多糖類（マンニト、ソルビットなど）との錯化合物、ホウ酸と多価アルコール（エチレングリコール、グリセリンなど）〕との錯化合物、ニトロ化合物〔o-ニトロ安息香酸、m-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、o-ニトロフェノール、m-ニトロフェノール、p-ニトロフェノール、p-ニトロアセトフェノンなど〕が挙げられる。アルミニウム電解コンデンサの場合においては、これらの添加剤の混合はアルミ酸化皮膜の修復性を改善することができる。その結果、耐電圧の高い電解コンデンサを容易に構成することができるので好ましい。

【0037】本発明の電解コンデンサの端子部棒状体には、防食処理を施したものをを用いても良い。棒状体に防食処理を施すことで電気分解電流が抑制でき、封口性能をより高めることができる。棒状体への防食処理は、陽極、陰極両端子部に施すことが望ましいが、いずれか一方のみの処理でも良い。また、防食処理の手段として

電解液A；γ-ブチロラクトン（100部）

フタル酸モノ1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム（30部）

〔注釈：pH=11.2〕

o-ニトロ安息香酸（1部）、モノブチルリン酸エステル（1部）

硼酸（2部）、マンニト（2部）

以上の化合物を混合、溶解したもの。火花電圧は85Vであり、電導度は9.0mS/cmであった。

【0042】

電解液B；γ-ブチロラクトン（50部）、エチレングリコール（50部）

マレイン酸トリメチルアンモニウム（5部）〔注釈：pH=9.5〕

フタル酸水素トリエチルアミン（5部）〔注釈：pH=9.5〕

アジピン酸ジアンモニウム（3部）〔注釈：pH=9.1〕

硼酸（0.5部）、p-ニトロ安息香酸（1部）、リン酸（0.5部）

以上の化合物を混合、溶解したもの。火花電圧は180Vであり、電導度は3.3mS/cmであった。

【0043】

電解液C；エチレングリコール（70部）、グリセリン（30部）

アジピン酸ジアンモニウム（15部）〔注釈：pH=9.1〕

1, 6-デカンジカルボン酸（1部）〔注釈：pH=9.1〕

1, 7-オクタンジカルボン酸（1部）〔注釈：pH=9.1〕

は、水溶液中での陽極酸化処理や金属アルコキシドの塗布-焼結処理および金属酸化物コロイド溶液（二酸化珪素および二酸化チタンのコロイド溶液）の塗布-焼結処理などが簡便であり好ましい。

【0038】封口部材7としては、イソブチレンとイソブレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマーに、加硫剤として過酸化物やアルキルフェノールホルマリン樹脂を0.5~20部を添加してなる弾性体が望ましい。また、過酸化物やアルキルフェノールホルマリン樹脂以外の加硫剤を用いた加硫方法（例えば硫黄加硫）では、高温-高湿下で長時間放置したときのゴム弾性の低下が著しく、十分な封止性が得られなくなり、外部からの水の侵入により有機導電材が酸化劣化する場合があるので好ましくない。

【0039】次に、本発明の具体的な実施の形態について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部はすべて重量部を示す。

【0040】本発明の実施の形態および比較例で使用した電解液の組成は以下の通りである。尚、電解質の塩基または塩基の水酸化物の水溶液中における水素イオン濃度の尺度としてpH（pHは次式で定義される。 $pH = -\log [\text{水素イオン濃度}]$ 。従って、pHが13以下の時、水素イオン濃度は 1.0×10^{-13} モル/dm³以上であることを意味する。）を注釈として併せて示した。また、電圧500Vで誘電体酸化皮膜を表面に形成したアルミニウム化成箔をこれらの電解液（温度30℃）に浸漬し、定電流2.0mA/cm²で定電流-電圧上昇させた際に観測される電解液の火花発生電圧（電解液の耐電圧を意味する）と伝導度（測定温度30℃）も併せて示した。

【0041】

o-ニトロフェノール (1部)

次亜リン酸アンモニウム (1部) [注釈: pH=9.1]

以上の化合物を混合、溶解したもの。火花電圧は340 Vであり、電導度は0.9 mS/cmであった。

【0044】

電解液D: γ-ブチロラクトン (100部)

フタル酸テトラメチルアンモニウム (40部) [注釈: pH=13.2]

以上の化合物を混合、溶解したもの。火花電圧は79 Vであり、電導度は11.5 mS/cmであった。

【0045】本発明の実施の形態および比較例で使用したブチルゴムの封口部材は以下の通りである。

【0046】封口部材A [過酸化化物による加硫]; イソブチレンとイソプレンとジビニルベンゼンとの共重合体からなるブチルゴムポリマー30部、カーボン20部、無機充填剤50部に対して、加硫剤として過酸化化物であるジクミルパーオキサイド2部を添加し、加硫成形したもの。成形後の封口部材の硬度は、リードを貫通させる2つのゴム孔間のコンデンサ素子に接する側の表面部分と、ゴム孔内部のリード線面に接する部分の表面とで測定した結果、IRHD (国際ゴム硬さ単位) で、各67 IRHDと66 IRHDであった。

【0047】封口部材B [樹脂による加硫]; イソブチレンとイソプレンとの共重合体からなるブチルゴムポリマー30部、カーボン20部、無機充填剤50部に対して、加硫剤としてアルキルフェノールフォルマリン樹脂2部を添加し、加硫成形したもの。成形後の封口部材の硬度は、リードを貫通させる2つのゴム孔間のコンデンサ素子に接する側の表面部分と、ゴム孔内部のリード線面に接する部分の表面とで測定した結果、IRHD (国際ゴム硬さ単位) で、各77 IRHDと76 IRHDであった。

【0048】(実施の形態1) 陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔との間にマニラ麻繊維を含有する電解紙 (密度0.55 g/cm³、厚さ50 μm) を介在させて巻回した巻回形アルミニウム電解コンデンサ素子を温度300℃中で30分間放置することで電解紙を炭化処理した後、このコンデンサ素子をエチレンジオキシチオフェンと硫酸第2鉄を含む水-エタノール溶液に浸漬-引き上げ-乾燥重合 (105℃で10分間) する工程を10回繰り返す、化学重合ポリエチレンジオキシチオフェンよりなる固体有機導電材層を電極箔上ならびに電極箔間に形成した後、コンデンサ素子を手洗-乾燥した。その後、このコンデンサ素子に電解液Aを含浸させ、定格電圧50 V静電容量390 μFのアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子を封口部材Aと共にアルミニウム製の金属ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、アルミニウム電解コンデンサを構成した (サイズ: φ13 mm×L20 mm)。

【0049】(実施の形態2) ガラス繊維不織布 (密度0.13 g/cm³、厚さ50 μm) と陽極アルミニウ

ム箔と陰極アルミニウム箔を各々ピロールと過硫酸アンモニウムを含む水-エタノール溶液に浸漬-引き上げ-乾燥重合 (105℃で10分間) 乾燥する工程を3回繰り返す、化学重合ポリピロールを形成した後、水洗-乾燥することにより、化学重合ポリピロールで導電化されたセパレータおよび化学重合ポリピロールを表面に形成した陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔を作製した。その後、この導電化されたセパレータを介して、化学重合ポリピロールを表面に形成した陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔を巻回することによりコンデンサ素子を得、これを更に濃度10重量%の可溶性スルホン化ポリアニリン溶液に浸漬-減圧含浸-引き上げ-乾燥させることで乾燥残渣スルホン化ポリアニリンを化学重合ポリピロールを表面に形成した陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔との間に形成し、電極箔間の電気的接合を強めた。更に、このコンデンサ素子に電解液Aを含浸させ、定格電圧50 V静電容量390 μFのアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子を封口部材Aと共にアルミニウム製の金属ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、アルミニウム電解コンデンサを構成した (サイズ: φ13 mm×L20 mm)。

【0050】(実施の形態3) ガラス繊維不織布 (密度0.13 g/cm³、厚さ50 μm) と陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔に各々溶融状態の7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体を塗布した後、冷却することにより7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体で導電化されたセパレータ、および7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体を表面に形成した陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔を作製した。その後、この導電化されたセパレータを介して7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体を表面に形成した陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔を巻回することによりコンデンサ素子を得、これを更に濃度10重量%の可溶性スルホン化ポリアニリン溶液に浸漬-減圧含浸-引き上げ-7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体の融点以下の温度で乾燥させることで乾燥残渣スルホン化ポリアニリンを7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体を表面に形成した陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔との間に形成し、電極箔間の電気的接合を強めた。更に、このコンデンサ素子に電解液Aを含浸させ、定格電圧50 V静電容量390 μFのアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子を封口部材Aと共にアルミニウム製の金

属ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、アルミニウム電解コンデンサを構成した（サイズ： $\phi 13\text{mm} \times L 20\text{mm}$ ）。

【0051】（実施の形態4）本発明の実施の形態1において、電解液に電解液Bを用いた以外は実施の形態1と同様にした。

【0052】（実施の形態5）本発明の実施の形態1において、電解液に電解液Cを用いた以外は実施の形態1と同様にした。

【0053】（実施の形態6）本発明の実施の形態1において、電解液に電解液Dを用いた以外は実施の形態1と同様にした。

【0054】（実施の形態7）本発明の実施の形態1において、封口材に封口材Bを用いた以外は実施の形態1と同様にした。

【0055】（実施の形態8）本発明の実施の形態1において、エチレンジオキシチオフエンの代わりにピロールを用いた以外は実施の形態1と同様にした。

【0056】（実施の形態9）本発明の実施の形態1において、エチレンジオキシチオフエンの代わりにアニリンを用いた以外は実施の形態1と同様にした。

【0057】（実施の形態10）本発明の実施の形態1において、硫酸第2鉄の代わりにp-トルエンスルホン酸鉄とドデシルベンゼンスルホン酸鉄の混合体を用い、水-エタノール溶液の代わりに水-メタノール溶液を用いた以外は実施の形態1と同様にした。

【0058】（実施の形態11）本発明の実施の形態1において、硫酸第2鉄の代わりに過硫酸アンモニウムと過酸化水素水の混合体を用いた以外は実施の形態1と同様にした。

【0059】（比較例1）陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔との間にマニラ麻繊維を含有する電解紙（密度 0.55g/cm^3 、厚さ $50\mu\text{m}$ ）を介在させて巻回することによりコンデンサ素子を得た。その後、このコンデンサ素子に電解液Aを含浸させ、定格電圧 50V 静電容量 $390\mu\text{F}$ のアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子を封口部材Aと共にアルミニウム製の金属ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、アルミニウム電解コンデンサを構成した（サイズ： $\phi 13\text{mm} \times L 20\text{mm}$ ）。

【0060】（比較例2）本発明の実施の形態1において、電解液Aを含浸しない以外は実施の形態1と同様にした。

【0061】（比較例3）陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔との間にマニラ麻繊維を含有する電解紙（密度 0.55g/cm^3 、厚さ $50\mu\text{m}$ ）を介在させて巻回したコンデンサ素子を温度 300°C 中で30分間放置することで電解紙を炭化処理した後、この素子を溶融状態の7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体中に浸漬—減圧含浸した後に冷却して7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体層を電極間に直接形成し、定格電圧 50V 静電容量 $390\mu\text{F}$ のアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子を封口部材Aと共にアルミニウム製の金属ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、アルミニウム電解コンデンサを構成した（サイズ： $\phi 13\text{mm} \times L 20\text{mm}$ ）。

【0062】（比較例4）陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔との間にガラス繊維不織布（密度 0.13g/cm^3 、厚さ $50\mu\text{m}$ ）を介在させて巻回したアルミニウム電解コンデンサ素子を、硝酸マンガンスルホン酸水溶液に浸漬—引き上げ—熱分解（ 300°C で10分間）する工程を10回繰り返す、電極間に固体無機導電材である二酸化マンガンスルホン酸層を直接形成した後、更にこのコンデンサ素子に電解液Aを含浸させ、定格電圧 50V 静電容量 $390\mu\text{F}$ のアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子を封口部材Aと共にアルミニウム製の金属ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、アルミニウム電解コンデンサを構成した（サイズ： $\phi 13\text{mm} \times L 20\text{mm}$ ）。

【0063】（比較例5）比較例1において、電解紙の代わりにカーボン繊維を織り込んだカーボン布を用いた以外は比較例1と同様にした。

【0064】（比較例6）比較例1において、電解紙の代わりに水分散型のコロイダルグラファイトを塗布したガラス繊維不織布を用いた以外は比較例1と同様にした。

【0065】（表1）は本発明の実施の形態1～11と比較例1～6のアルミニウム電解コンデンサについて、その初期特性（静電容量、インピーダンス、漏れ電流値およびエージング処理中のショート発生（不良）数を比較したものである。

【0066】いずれも試験個数は20個であり、初期特性は（ショート品を除いた）その平均値で示した。

【0067】

【表1】

| | 静電容量(μF) $f=120\text{Hz}$ | 漏れ電流(μA) 定格電圧2min値 | エージング中の ショート発生数 | インピーダンス($\text{m}\Omega$) $f=400\text{kHz}$ |
|---------|---|------------------------------------|--------------------|--|
| 実施の形態1 | 390 | 92 | なし | 10 |
| 実施の形態2 | 390 | 90 | なし | 11 |
| 実施の形態3 | 370 | 93 | なし | 11 |
| 実施の形態4 | 393 | 90 | なし | 12 |
| 実施の形態5 | 385 | 88 | なし | 22 |
| 実施の形態6 | 380 | 180 | なし | 10 |
| 実施の形態7 | 390 | 89 | なし | 11 |
| 実施の形態8 | 390 | 89 | なし | 12 |
| 実施の形態9 | 384 | 90 | なし | 13 |
| 実施の形態10 | 360 | 91 | なし | 13 |
| 実施の形態11 | 380 | 91 | なし | 11 |
| 比較例1 | 395 | 70 | なし | 41 |
| 比較例2 | 360 | 1000以上 | ショート15個 | 15 |
| 比較例3 | 365 | 1000以上 | ショート18個 | 18 |
| 比較例4 | 385 | 195 | ショート2個 | 18 |
| 比較例5 | 380 | 170 | なし | 30 |
| 比較例6 | 390 | 1000以上 | ショート17個 | 25 |

【0068】(表1)より明らかな通り、比較例1の電解液のみを用いて構成したアルミニウム電解コンデンサでは、本発明の実施の形態1～11と比較して著しくインピーダンスが大きい。

【0069】比較例5のセパレータの導電化の手段にカーボン繊維を織り込んだカーボン布を用い、低抵抗化を図ったアルミニウム電解コンデンサでは、比較例1に比べるとインピーダンスは良化しているものの本発明の実施の形態1～11と比較するとインピーダンスが大きいことが判る。

【0070】比較例2の導電性高分子(ポリエチレンジオキシチオフェン層)のみで電解液を有しないアルミニウム電解コンデンサや、比較例3の有機半導体(7, 7, 8, 8, テトラシアノキノジメタン錯体層)のみで電解液を有しないアルミニウム電解コンデンサや、比較例6のセパレータの導電化の手段に水分分散型のコロイダルグラファイトの塗布を用い低抵抗化を図ったアルミニウム電解コンデンサでは、温度85℃一直流電圧63Vを印加するエージング処理中に全数ショート(耐電圧不足による電極間の短絡)が発生した。

【0071】比較例4の固体有機導電材の代わりに、固体無機導電材である二酸化マンガンをういたアルミニウム電解コンデンサでは、インピーダンスは良好であるものの、導電材が無機質であるために有機物である電解液が拡散しにくく、誘電体酸化皮膜の修復性が十分に確保できなかったため、エージング中にわずかではあるがショート発生している。

【0072】以上のことから、本発明の電解コンデンサは、容易な工程で、インピーダンス特性、漏れ電流、信頼性に優れた、耐電圧の高い電解コンデンサを得ることができるものである。本発明の実施の形態のうち、電解液Dを用いた本発明の実施の形態6においては、電解液の火花発生電圧が80V以下であるため耐電圧が十分ではなく、エージング中のショート発生はなかったものの、他の実施の形態と比較して漏れ電流値が高い傾向にある。本発明の効果を耐電圧、漏れ電流面において十分に発揮するためには、必須条件ではないものの、極力電解液の火花発生電圧を80V以上とすることが望ましい。

【0073】また、本発明の実施の形態のうち、電解液Cを用いた本発明の実施の形態5においては、電解液の伝導度が1.0mS/cm未満であるために伝導度が十分でなく、他の実施の形態と比較してインピーダンスが高い傾向にある。本発明の効果をインピーダンス性能面において十分に発揮するためには、必須条件ではないものの、極力電解液の伝導度を1.0mS/cm以上とすることが望ましい。

【0074】(表2)は本発明の実施の形態1～11のアルミニウム電解コンデンサを温度60℃-相対湿度95%RH中で定格電圧50Vを連続印加する試験を1000h行った後の、封口部材面の様子を観察した結果である。いずれも試験個数は20個である。

【0075】

【表2】

| 60℃-95%RH耐湿試験1000h後の封口面の様子 | |
|----------------------------|-----------------|
| 実施の形態1 | 全数異常なし |
| 実施の形態2 | 全数異常なし |
| 実施の形態3 | 全数異常なし |
| 実施の形態4 | 全数異常なし |
| 実施の形態5 | 全数異常なし |
| 実施の形態6 | 負極リード部より液漏れ2個発生 |
| 実施の形態7 | 全数異常なし |
| 実施の形態8 | 全数異常なし |
| 実施の形態9 | 全数異常なし |
| 実施の形態10 | 全数異常なし |
| 実施の形態11 | 全数異常なし |

【0076】(表2)から明らかなように、いずれの実施の形態においても著しい異常は観察されなかったが、電解液Dを用いた実施の形態6においては、電解質塩基の水素イオン濃度が 1.0×10^{-13} モル/dm³未満の強塩基性の塩基であるため、高温-高湿複合環境下での長時間に及ぶ試験においては、強塩基性の塩基の影響により封口部材(封口部分)が損傷しやすく、その結果2つほど液漏れが発生していた。本発明の効果を信頼性面において十分に発揮するためには、必須条件ではないものの、極力電解質を構成する塩基において、塩基または塩基の水酸化物の濃度が1重量%であり測定温度が30℃の時の塩基または塩基の水酸化物の水溶液中における水素イオン濃度が 1.0×10^{-13} モル/dm³以上であるものを選択することが望ましい。

【0077】次に、本発明の実施の形態1~11および比較例2~3の方法を同じように再度用いて、定格電圧6.3V静電容量1000μFのアルミニウム電解コンデンサ素子を得た。このコンデンサ素子を封口部材Aと共にアルミニウム製の金属ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、ポリフェニレンサルファイド製の樹脂基板を取り付け、縦型の面実装型のアルミニウム電解コンデンサを構成した(サイズ:φ10mm×L10mm)。このように構成した面実装型のアルミニウム電解コンデンサをガラスエポキシ基板(厚さ2mm)にクリーム半田(Sn-Pb共晶組成)を用いて実装し、赤外-熱風併用のリフロー炉を通過(ピーク温度240℃、200℃以上の温度に曝される時間50秒)させることによる実装-耐熱試験を実施した(試験個数20個)。

【0078】その結果、本発明の実施の形態1~11の方法による構成した面実装型のアルミニウム電解コンデンサは、電解質として固体有機導電材に加えた沸点200℃以上の有機溶媒からなる電解液を用いているため、部材に吸着している水によるコンデンサ内部の圧力上昇が抑制された結果、封口部材の飛び出しや封口部材面の膨れによる実装不良等の不具合は生じなかった。一方、

固体有機導電材のみを電解質とする比較例2~3の方法により構成した面実装型のアルミニウム電解コンデンサでは、吸着水によるコンデンサ内部の圧力上昇が著しいため、20個全数封口部材の飛び出しに至った。この結果から明らかなように、本発明の実施の形態の方法により構成した面実装型のアルミニウム電解コンデンサは、固体有機導電材に加えて沸点200℃以上の有機溶媒からなる電解液を併せて備えることにより、実装時の耐熱性も向上できるものである。

【0079】

【発明の効果】以上のように本発明による電解コンデンサは、インピーダンス特性、漏れ電流、信頼性に優れた耐電圧の高い電解コンデンサを得ることができるものであり、その工業的価値は大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)本発明の第1の実施の形態による電解コンデンサの構成を示した部分断面斜視図

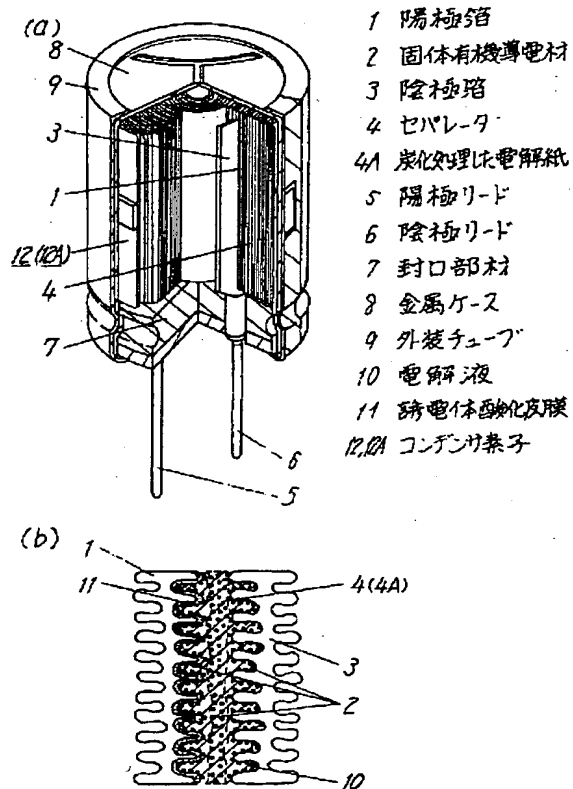
(b)同コンデンサ素子の要部を拡大した概念図

【図2】(a)~(g)同実施の形態による電解コンデンサの陽極箔を製造する製造工程図

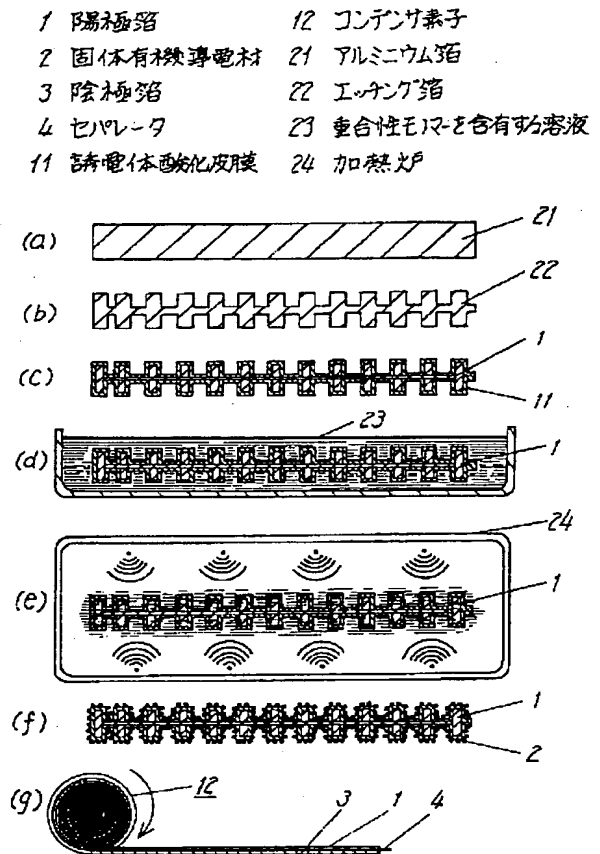
【符号の説明】

- 1 陽極箔
- 2 固体有機導電材
- 3 陰極箔
- 5 陽極リード
- 6 陰極リード
- 7 封口部材
- 8 金属ケース
- 9 外装チューブ
- 10 電解液
- 11 誘電体酸化皮膜
- 21 アルミニウム箔
- 22 エッチング箔
- 23 重合性モノマーを含有する溶液
- 24 加熱炉

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 岩元 茂芳
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内